



**Benemérita Universidad Autónoma de
Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Ingeniería en Materiales

**“CONSTRUCCIÓN Y VALIDACIÓN DE UN SISTEMA
DE CARACTERIZACIÓN DE SENSORES QUÍMICOS
DE GAS EN ESTADO SÓLIDO”**

Febrero 2019

Tesis presentada para obtener el grado de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta: Cristian Nuñez Delgado

**Director de Tesis: Dr. Gerardo Francisco Pérez
Sánchez**

Asesor de Tesis: Dr. Alejandro Escobedo Morales

Agradecimientos

Agradezco mucho el apoyo brindado por el Dr. Gerardo Francisco Pérez Sánchez y el Dr. Alejandro Escobedo Morales durante la realización de mi tesis, gracias por su instrucción y enseñanza brindada. También agradezco al Dr. Jonatan Aranda García por mostrar disposición para atender dudas en su momento, al Técnico Nicolás Morales por su apoyo durante el desarrollo experimental de este trabajo, así como en la realización de cada actividad dentro de los laboratorios del Centro de Investigación en Fisicoquímica de Materiales (CIFQM) del ICUAP, y al Dr. Fernando Chávez por sus certeras observaciones y aportaciones para la mejora de este trabajo.

Gracias siempre a mi familia por estar ahí en cada momento de mi vida y por contar con ellos siempre, los amo. Muchas gracias a mis compañeros tesisistas por acompañarme en este camino y brindarme su apoyo.

Nuestras horas son minutos cuando esperamos saber, y siglos cuando sabemos los que se puede aprender.

Antonio Machado

Índice general

Agradecimientos	2
Índice general	3
Índice de figuras	4
Índice de tablas	7
RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN	10
OBJETIVOS	13
CAPÍTULO 1	14
ANTECEDENTES	14
1.1. Caracterización de sensores químicos de gas	14
1.2. Sensores químicos de gas en estado sólido.....	15
1.2.1. Sensores de óxidos metálicos semiconductores (SOMS).....	17
CAPÍTULO 2	26
METODOLOGÍA	26
2.1 Diseño del sistema	26
2.2 Instrumentación del sistema.....	30
2.3 Construcción y verificación del sistema	46
2.4 Fabricación del sensor conductimétrico a base de ZnO.....	53
2.5 Validación del SCSG.	54
CAPÍTULO 3	57
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
3.1 Pruebas de caracterización de los SOMS.....	57
3.1.1 Obtención de parámetros de rendimiento del sensor	63
CONCLUSIONES	71
BIBLIOGRAFÍA	73

Índice de figuras

1.1. Representación de las funciones de recepción y transducción de un SOMS a un gas reductor (H_2). a) Función receptora superficial, b) función transductora de la microestructura y c) Elemento de salida (cambio de la resistencia).

1.2. Diagrama del semiconductor en ambiente de aire. E_C , E_V y E_F denotan las energías de banda de conducción, banda de valencia y del nivel de Fermi, respectivamente. El grosor de la región de carga espacial se expresa con Δ , la altura de la barrera de potencial en eV, los electrones de conducción con e^- y los sitios donadores con iones fijos con carga positiva +.

1.3. Mecanismo de conducción en base al modelo estructural y su correspondiente modelo de bandas en a) ambiente de aire y en b) ambiente de H_2 de un OMS policristalino.

1.4. Comportamiento de la resistencia transitoria de un SOMS tipo n ante la presencia de H_2 .

2.1. Arquitectura en bloques del SCSG. Las líneas sólidas indican la dirección del flujo de gas y las líneas punteadas las conexiones eléctricas entre los instrumentos.

2.2. Arquitectura representativa del SCSG. Las líneas sólidas indican la dirección del flujo de gas y las líneas punteadas las conexiones eléctricas entre los instrumentos.

2.3. Arreglo experimental del SCSG a diferentes perspectivas.

2.4. Cilindros de gas de diferente tamaño fabricados de a), b) acero al carbón y c) aluminio; d) regulador de presión. h = altura del cilindro en cm.

2.5. CFM's a) MKS Instruments modelo 2179A Mass-Flo® conectado a su UCD_M y fuente de poder y b) Sierra Instruments modelo C100L Smart-Trak, conectado a su UCD_s .

2.6. Representación de la vista frontal en español de las UCD 's a) UCD_M modelo 167A y b) UCD_s modelo Smart-Trak2.

2.7. Flujómetro a) Omega modelo FL-2012 y b) Dwyer modelo VFA-22-SSV.

2.8. Cámara de mezclado de gases marca Eseeve.

2.9. Burbujeador. E y S indican la entrada y salida del flujo de gas portador y de arrastre.

- 2.10.** a) Bomba de vacío rotatoria Hitachi modelo 160VP y su b) manómetro Metron modelo 63100.
- 2.11.** Regulador de presión Air products.
- 2.12.** a) Válvula de bola de 1 pieza, b) válvula de bola de 1 pieza y 3 vías, c) tubo sin soldadura, d) conector macho, e) unión y f) unión en 'T'.
- 2.13.** a) Fotografía del panel frontal del CT Omega® modelo CN390 y b) esquema del panel frontal del CT.
- 2.14.** Fotografías del a) interior de la CG1 que muestra el calefactor Tempco® modelo CSH0001-L10 y de la b) sonda Omega® modelo TJ36-ICIN. E y S indican la entrada y salida del flujo de gases.
- 2.15.** Electrómetro de precisión Keithley® modelo 2700.
- 2.16.** Pantalla de a) control de medición y de b) datos del programa.
- 2.17.** Fotografía de la cámara cilindro – esférica (CG1).
- 2.18.** Cámara a) cilíndrica (CG2) y b) rectangular (CGR). E y S indican la entrada y salida del flujo de gases.
- 2.19.** a) Acumulador eléctrico Cyber energy® modelo OM1500ATLCD e b) higrómetro digital Omega modelo ITHX-SD.
- 2.20.** Diagrama del circuito eléctrico del bloque 3 con la CG1.
- 2.21.** Diagrama del circuito eléctrico del bloque 4, a) panel posterior del electrómetro, b) adaptador, c) ordenador y d) tarjeta multiplexora con e) la CG1.
- 2.22.** Mapeos de temperatura de la superficie superior del calefactor a T_{TR} de: a) 200, b) 250 y c) 300 °C.
- 2.23.** SCSG construido en el laboratorio del CIFQM del ICUAP.
- 2.24.** Representación de la vista superior del sustrato con electrodos.
- 2.25.** Representación de la vista frontal del SOMS a) antes y b) después de la calcinación.

2.26. Representación de la vista superior del SOMS.

2.27. Diagrama a bloques del protocolo de medición empleado en la caracterización del rendimiento del sensor.

3.1. Comportamiento de la resistencia transitoria del sensor a diferentes concentraciones de H₂ a 203 °C.

3.2. Comportamiento de la resistencia transitoria del sensor a diferentes concentraciones de H₂ a 252 °C.

3.3. Comportamiento de la resistencia transitoria del sensor a diferentes concentraciones de H₂ a 299 °C.

3.4. Respuesta del sensor en función de la a) concentración de H₂ y b) temperatura.

3.5. a) T_{RS} y b) T_{RC} en función de la concentración de H₂ a diferente temperatura.

Índice de tablas

- 1.1.** Clasificación de sensores químicos de acuerdo con el principio de transducción.
- 2.1.** Componentes del bloque de gases.
- 2.2.** Especificaciones técnicas de los cilindros de gas INFRA®.
- 2.3.** Componentes del bloque de control de flujo de gases.
- 2.4.** Especificaciones de cada marca de CFM's (MKS Instruments Inc., 2000), (Sierra Instruments , 2011).
- 2.5.** Especificaciones de los flujómetros (Omega Engineering), (Dwyer).
- 2.6.** Especificaciones de la bomba de vacío y su manómetro (INFRA S.A. de C.V., 2010).
- 2.7.** Instrumentos del bloque de control de temperatura del sensor.
- 2.8.** Instrumentos del bloque de medición de la señal eléctrica.
- 2.9.** Especificaciones de los instrumentos electrónicos de la interfaz.
- 2.10.** Bloque de cámaras de sensado de gases.
- 2.11.** Estadística de datos del mapeo térmico del calefactor.
- 2.12.** Instrucciones de manejo del SCSG al inicio y término de la prueba.
- 2.13.** Condiciones experimentales de las pruebas de validación del SCSG.
- 3.1.** Condiciones experimentales para la adquisición de la resistencia transitoria del sensor durante la prueba 1.
- 3.2.** Condiciones experimentales para la adquisición de la resistencia transitoria del sensor durante la prueba 2.
- 3.3.** Condiciones experimentales para la adquisición de la resistencia transitoria del sensor durante la prueba 3.
- 3.4.** Parámetros de rendimiento del SOMS de CuO a tres pulsos de H₂ a diferente concentración a 299 °C.
- 3.5.** Parámetros de rendimiento del SOMS de CuO a tres pulsos de H₂ a 400 ppm a 299 °C.

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta la construcción y validación de un sistema de caracterización de sensores químicos de gas en estado sólido (SCSG). La validación del SCSG se realizó mediante la caracterización de sensores a base de óxidos metálicos (ZnO y CuO) a partir de la resistencia transitoria y empleando al hidrógeno como gas de prueba.

En la primera fase concerniente a la construcción del SCSG se muestra a detalle cada etapa de la instrumentación empleada: líneas de gases, controles de flujo de masa, cámara de sensado de gases, control electrónico de temperatura, adecuación de la señal eléctrica y la adquisición de los datos en un ordenador.

El objeto primordial del SCSG es la posibilidad de someter al sensor a diferentes condiciones experimentales esenciales para su caracterización, entre ellas destacan la temperatura, el establecimiento de una atmosfera controlada dentro de la cámara de sensado de gases y la concentración del gas bajo prueba. En el SCSG se instalaron tres cámaras de sensado de gases: 1) cámara cilindro-esférica (CG1), empleada para caracterizar sensores basados en óxidos metálicos semiconductores, 2) cámara cilíndrica (CG2), para caracterizar sensores micro-fabricados y 3) cámara rectangular (CGR) para la caracterización de sensores basados en fibra óptica.

La validación del SCSG se efectuó inicialmente con la fabricación y finalmente con la caracterización de un sensor de gas del tipo conductimétrico a base de nanopulvos de ZnO, extrayendo tres parámetros característicos que describen su rendimiento al hidrógeno mediante el análisis de la resistencia transitoria, es decir: la respuesta, el tiempo de respuesta y el tiempo de recuperación. En esta situación, se varió la temperatura del sensor y la concentración del gas bajo prueba dentro de la cámara cubriendo los intervalos de 203, 252 y 299 °C y 50, 100 y 200 partes por millón (ppm), respectivamente.

Los resultados de la validación del SCSG mostraron que el sensor presenta un rendimiento óptimo a 252 °C y a la concentración más alta de hidrógeno y que los tiempos de respuesta y recuperación se encuentran en el intervalo de 1.3 – 2.5 minutos. Se encontró que la evolución de la respuesta en función de la temperatura y de la concentración está acorde a lo reportado en la literatura para este tipo de dispositivos.

Finalmente, con el objetivo de observar cuestiones de reproducibilidad y propiedades eléctricas del semiconductor (tipo de conductividad y conductividad en función de la temperatura), se realizó una medición adicional de la resistencia transitoria al sensor fabricado a base de óxido de cobre (CuO) y usando el mismo gas de prueba. Los resultados verificaron que el semiconductor posee una conductividad tipo p y que la respuesta del sensor presenta una variación menor del 3.4% al inyectar tres pulsos consecutivos de hidrógeno a 400 ppm a 299 °C.

Sin duda, estos resultados proporcionan una herramienta fundamental con alta confiabilidad en la caracterización de sensores de gases de estado sólido. Además, el SCSG habilita la posibilidad de correlacionar tanto parámetros físicos del dispositivo como las propiedades fisicoquímicas del material activo a fin de optimizar el rendimiento del sensor, así como el análisis de la resistencia transitoria que permita esclarecer el mecanismo de sensado asociado con los diversos procesos fisicoquímicos que ocurren en la interfase capa activa-gas.

INTRODUCCIÓN

El rápido crecimiento de la población ha dado origen al incremento en el consumo de bienes y servicios a nivel mundial. Esta situación ha provocado efectos adversos que se reflejan principalmente en la calidad de vida de los seres humanos, una de las principales consecuencias es el calentamiento global que conlleva inevitablemente a la pérdida de la biodiversidad. Ambos casos se presentan como los mayores problemas ambientales de la actualidad. Como es ampliamente conocido, el equilibrio natural de la tierra se refleja en el clima y la temperatura, es decir, la temperatura depende del balance de la radiación solar que recibe el planeta y del calor que la tierra emite (radiación infrarroja). Los gases de efecto invernadero (GEI) presentes de manera natural en la atmósfera dejan pasar la radiación proveniente del sol y absorben la radiación emitida por la tierra para conservar calor y mantener una temperatura apta para la vida terrestre. Actualmente, los altos niveles de GEI generados por la actividad humana más los que existen de manera natural en la atmósfera acentúan el efecto de calentamiento global (Semarnat, 2016), (Benavides Ballesteros & León Aristizabal).

La principal fuente de GEI es de origen antropogénico, debido al consumo y quema de combustibles fósiles. Los GEI son el dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), el óxido nitroso (N_2O), dióxido de nitrógeno (NO_2), carbono negro u hollín, gases fluorados, éteres halogenados, halocarbonos, entre otros y afectan seriamente la salud del hombre. En el periodo de 1971 a 2013 la emisión de GEI aumento alrededor de 130% y de acuerdo con el informe publicado por la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés), “en el año 2013, cinco países fueron los responsables del 58.4% del CO_2 emitido a nivel mundial: Estados Unidos, China, Federación de Rusia, Japón e India en conjunto emitieron 18 790 millones de toneladas de un total de 32.2 mil millones generadas en el planeta” (Semarnat, 2016).

Los gases combustibles se utilizan como combustible para producir energía térmica mediante un proceso de combustión, los cuales son los más utilizados a nivel industrial debido a sus

ventajas de almacenamiento y transporte. Además, presentan mayor poder calorífico y luminosidad de llama en comparación con los combustibles líquidos y sólidos (Esparza, 2018). Ejemplo de ellos son: hidrógeno (H_2), acetileno (C_2H_2), metano (CH_4), amoníaco (NH_3), etileno (C_2H_4) y el gas LP (licuado de petróleo). El hidrógeno es una fuente de energía limpia, portátil y potencialmente inagotable. Sin embargo, tiene un rango de concentración explosivo amplio (4 - 75 % en volumen), baja energía de ignición y velocidad alta de propagación de flama. Además, es un gas incoloro e inodoro, por lo que los sentidos humanos no pueden detectarlo. Por estas razones, su precisa detección en el ambiente a través de sensores de gases es requerida (Panichphant, 2014).

En las grandes ciudades se concentran las actividades productivas y económicas en espacios muy reducidos. Por lo tanto, GEI, gases combustibles y tóxicos se emiten en mayor cantidad y como consecuencia, la calidad del aire se ve desmejorada en estas metrópolis. Este hecho impacta principalmente en la salud y en la economía de la gente (Matamoros, 2013). De acuerdo con la OMS (Organización Mundial de la Salud) en 2012 la contaminación del aire fue responsable de 3.7 millones de muertes en el mundo (11 % enfermedad obstructiva crónica, 6 % cáncer de pulmón, 40 % enfermedad isquémica del corazón, 40 % accidente cerebro vascular y alrededor de 3 % por infección respiratoria aguda), casi el 70 % se registró en países de la región pacífico occidental y sureste de Asia (1.67 millones y 936 mil muertes, respectivamente) y en el continente americano se rastrearon cerca de 58 mil decesos. Por lo tanto, el monitoreo, identificación y cuantificación de las sustancias que se emiten a la atmósfera se convierte en una necesidad prioritaria y continua para que nosotros como sociedad contemos con información actualizada y fiable de la situación del medioambiente en cada ciudad de nuestro país, a fin de contar con planes de contingencia que permitan mantener los niveles de gases en concentraciones que no representen un riesgo para la salud de la gente. Por otro lado, se ha mostrado que la alta concentración de estos gases también afecta gravemente a los ecosistemas debido a la generación de lluvia ácida, especialmente a los recursos forestales (Semarnat, 2016).

En el sector industrial, muchos procesos productivos requieren tanto del control de la emisión de gases peligrosos como de la protección del personal, por ejemplo, en la industria energética se vuelve crucial la detección de fugas de hidrógeno, dado que la mezcla de este

gas con el aire puede originar una atmósfera altamente explosiva. Considerando lo planteado anteriormente, es evidente que el monitoreo del medioambiente se ha vuelto una cuestión crucial no solamente en cuestiones de seguridad y/o salud sino en la prevención de riesgos en cualquier actividad humana (Dräger Safety AG & Co. KGaA).

Una solución altamente viable para enfrentar los problemas planteados es contar con sensores químicos de gas que detecten la presencia de gases peligrosos y/o tóxicos inmersos en el ambiente y en pequeñas cantidades (gases traza) del orden de partes por millón o incluso partes por billón en volumen. Ante este escenario, la tecnología en el sensado de gases ha propiciado una intensa investigación científica y de continuo desarrollo tecnológico en muchos laboratorios del orbe. Particularmente, la ingeniería de materiales nos proporciona métodos eficaces para desarrollar sensores de gas de alto rendimiento fabricados a base en óxidos metálicos semiconductores. Siendo el reto la optimización de los parámetros principales que caracterizan su rendimiento, entre ellos se encuentran: la selectividad, sensibilidad, estabilidad y capacidad para obtener sistemas portátiles que permitan realizar estudios de campo (Carpenter, Mathur, & Kolmakov, 2013).

En consecuencia, para poder incursionar en la investigación y el desarrollo de sensores químicos de gas en estado sólido, esta tesis proporciona como primera fase; el diseño y construcción de un sistema de caracterización de sensores de gas (SCSG). Y como fase final, la validación de su funcionamiento mediante la caracterización de 2 sensores fabricados a base de óxido de zinc y de óxido de cobre, empleando al hidrógeno como gas bajo prueba. El SCSG permitió el establecimiento de la atmósfera de referencia (aire seco), el rango de concentraciones, el rango de temperaturas y la adquisición de la señal analítica (resistencia transitoria) proveniente del sensor. De la señal analítica se extrajeron parámetros fundamentales que caracterizan el desempeño del sensor tales como: respuesta, tiempos de respuesta y recuperación.

Estos hechos, sin duda, a corto plazo nos proporcionarán un nicho de oportunidad para desarrollar y aplicar nuevos materiales basados en óxidos metálicos semiconductores hacia propósitos de sensado, en función de las áreas estratégicas que habilitan la innovación tecnológica actual como lo son la nanociencia y la nanotecnología.

OBJETIVOS

El objetivo general de esta tesis es la construcción y validación de un sistema de caracterización de sensores químicos de gas en estado sólido. Los objetivos particulares de detallan a continuación:

1. Diseñar la arquitectura del SCSG con los componentes esenciales tales como: cámara de sensado gases, controles de temperatura, controles de flujo másico, líneas de gases y los sistemas electrónicos necesarios para la adquisición de datos experimentales (electrómetro, interfaz electrónica y computadora).
2. Construir y comprobar cada componente que conforma el SCSG de acuerdo con el manual de usuario proporcionado por el fabricante.
3. Validar el funcionamiento del SCSG mediante la caracterización de sensores conductimétricos a base de óxidos metálicos (ZnO y CuO)
4. Obtener la caracterización de los sensores empleando la resistencia transitoria variando la temperatura de operación y la concentración del hidrógeno (respuesta y tiempos de respuesta y recuperación, tipo de conductividad y reproducibilidad).

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En este capítulo, en primer lugar, se discute brevemente las técnicas más empleadas para caracterizar un sensor químico de gas en estado sólido en ambiente dinámico y estático, así como de los elementos principales que debe reunir el sistema de caracterización para realizar dicho propósito en ambientes controlados, tanto oxidantes como reductores.

Posteriormente, se aborda conceptos fundamentales relacionados con los sensores químicos abarcando temas como: tipos de sensores, parámetros de rendimiento del sensor y el mecanismo básico de sensado. En esta última parte, se enfoca hacia los sensores basados en óxidos metálicos semiconductores del tipo conductimétrico. Al final, se definen los parámetros que se emplean en este trabajo para caracterizar al sensor a partir de su resistencia transitoria.

1.1. Caracterización de sensores químicos de gas

En un principio, la caracterización de un sensor químico de gas se realizaba mediante el uso de manuales de procedimientos o cajas de pruebas de gas que consistían básicamente de un ventilador, una entrada y una salida de gas. El analito o gas bajo prueba se introducía en la cámara para producir una cierta concentración y el ventilador permitía lograr una mezcla homogénea. Enseguida, se adquiría la respuesta del sensor y al final se purgaba la cámara. Se podían obtener resultados precisos, sin embargo, la reproducibilidad y consistencia de ellos se aminoraba a razón de que el procedimiento se conducía manualmente. Además, no permitía la creación de ambientes dinámicos y/o continuos como sucede habitualmente en redes de tuberías de gases o en exteriores, en donde las concentraciones de los gases pueden cambiar rápida y continuamente, por ejemplo, en la industria petroquímica (Dräger Safety AG & Co. KGaA).

Actualmente, para conocer las características del rendimiento de un sensor se requiere de un sistema que proporcione una señal analítica con alta confiabilidad, alta precisión y estabilidad

en función del tipo de gas bajo prueba, el establecimiento de un ambiente de referencia (dinámico o estático) y el control de la temperatura del dispositivo. Es decir, un sistema de caracterización de sensores químicos de gas (SCSG) con arquitectura flexible que permita inyectar una gran variedad de gases principalmente: de efecto invernadero (GEI), compuestos orgánicos volátiles (COV's) y peligrosos. Así mismo, que los flujos provenientes de los cilindros sean inyectados mediante controles electrónicos de flujo másico (CFM's), a fin de generar concentraciones de manera muy precisa en el orden de partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb) en volumen (ppm) dentro la cámara de sensado.

Además, que el interior de la cámara de sensado contenga un calefactor controlado electrónicamente mediante un sistema de control PID (Proporcional, Integral y Derivativo) para fijar la temperatura del sensor. También, dentro de la cámara se debe de contar con electrodos o puntas para obtener la señal directamente del sensor, y a su vez, que los datos puedan ser almacenados en un ordenador (Kamarudin & Muhammad Mamduh, 2015). Se ha mostrado que el diseño de la cámara de gases puede influir directamente en la respuesta del sensor, en otras palabras, para asegurar que la señal analítica sea exclusivamente del resultado de la interacción de la capa activa del sensor y del gas bajo prueba se debe de tomar en cuenta las características físicas de la cámara (geometría, posición del sensor y dirección del flujo de gas dentro de la cámara) a fin de establecer flujos laminares dentro de ella (Ezahra Annanouch & Morati, 2018).

1.2. Sensores químicos de gas en estado sólido

Un sensor químico es un dispositivo que transforma información química, que va desde la concentración de un componente en una muestra específica hasta el análisis de la composición total que se encuentre en un recinto, en una señal analíticamente útil. La información química puede ser originada a partir de una reacción química del analito o partir de una propiedad física del sistema investigado (Bochenkov & Sergeev, 2010). En la actualidad, se producen sensores de gas cada vez más complejos y han extendido sus aplicaciones, que van desde la industria de la alimentación (control de calidad de alimentos) (Galstyan, Bhandari, Sberveglieri, Sberveglieri, & Comini, 2018), farmacéutica (detección de contaminantes) (Chang, Kish, King, & Kwan, 2010), química (monitorear hidrocarburos, GEI y (COV's)), medioambiente (monitorear la calidad del aire) (Kanan & El-Kadri, 2009)

y en salud (indicadores de diversas patologías a través de la respiración: diagnóstico clínico de diabetes de manera no invasiva) (Maduraiveeran & Sasidharan, 2018).

Un sensor químico consta de dos partes fundamentales: receptor y transductor. El receptor transforma la información química en una forma de energía que pueda medir el transductor y este finalmente convierte la energía en una señal analítica útil, (eléctrica, piezoeléctrica, óptica, acústica, etc.). Los sensores químicos se pueden clasificar de diferentes maneras, en base al principio de operación del receptor, podemos discriminar entre sensores físicos, químicos y bioquímicos. Los sensores físicos no llevan a cabo reacciones químicas con el receptor y la señal es producto de un proceso físico tales como cambios de masa, temperatura, absorbancia, índice de refracción o conductividad. En cambio, en los sensores químicos suceden reacciones químicas entre las moléculas del analito y el receptor. Si suceden reacciones bioquímicas, entonces se nombran sensores bioquímicos. Un ejemplo son los sensores potenciométricos microbianos.

Si clasificamos a los sensores químicos en base al principio de transducción, los más representativos se resumen en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Clasificación de sensores químicos de acuerdo con el principio de transducción.

Principio de operación de transducción	Propiedad medida	Origen de la señal
Óptico	Absorbancia	Absortividad del propio analito o por una reacción con cierto indicador.
Electroquímico	Corriente eléctrica	Interacción analito – electrodo.
Termométrico	Efectos de calor	Reacción química específica o adsorción que involucra al analito.

También se da el caso de clasificar a los sensores químicos en base al tipo de material sensible o activo, por ejemplo, óxidos metálicos semiconductores, polímeros e inorgánicos; en base a

la tecnología de fabricación, por ejemplo, deposición de vapor, impresión de pantalla; o en base al campo de aplicación, por ejemplo, ambiental, médico o automotriz, etc.

Algunos de los parámetros más importantes para caracterizar el desempeño de un sensor de gas son:

- Sensibilidad: es un cambio en la señal medida por unidad de concentración del analito.
- Selectividad: se refiere a que el sensor responda selectivamente a un grupo de analitos o incluso a uno solo.
- Estabilidad: es la habilidad del sensor de proveer resultados reproducibles por un cierto periodo de tiempo.
- Límite de detección: es la menor concentración del analito que puede ser detectada por el sensor bajo ciertas condiciones.
- Tiempo de respuesta (T_{RS}): es el tiempo requerido para que el sensor responda a un cambio de concentración cero a cierto valor.
- Tiempo de recuperación (T_{RC}): es el tiempo requerido para que el sensor se recupere a un cambio de concentración de cierto valor a cero.
- Temperatura de operación (T_{OP}): es la temperatura a la que el sensor tiene mayor sensibilidad (Bochenkov & Sergeev, 2010).

Un sensor de excelente desempeño debe tener alta sensibilidad, selectividad, bajos tiempos de respuesta y recuperación, alta estabilidad térmica y bajo costo de fabricación. Recientemente, la demanda de estos dispositivos ha incrementado a razón de ser confiables, baratos, pequeños y de bajo poder de consumo (Dey, 2018).

1.2.1. Sensores de óxidos metálicos semiconductores (SOMS)

Los sensores químicos de gas del tipo conductimétrico basados en óxidos metálicos semiconductores (SOMS) cambian su resistencia eléctrica al exponerse a un gas, situación que ha llamado la atención de muchos ingenieros y científicos porque presentan alto rendimiento, posibilidad de operación a condiciones atmosféricas, bajo costo de fabricación, alta flexibilidad asociada a la producción a nivel industrial, sensibles a una amplia variedad

de gases peligrosos, portables y compatibles con los sistemas microelectrónicos (MEMS, por sus siglas en inglés) (Dey, 2018), (Dräger Safety AG & Co. KGaA), (Neri, 2015).

Los SOMS cuentan con los siguientes elementos: capa activa, sustrato, electrodos y calefactor. La capa activa lleva a cabo las reacciones cinéticas de tipo óxido-reducción (redox) con las moléculas del gas bajo prueba. Generalmente, bajo esta capa se encuentra el sustrato, el cual sirve como soporte del sensor y consiste regularmente de un material aislante (cuarzo, alúmina, nitruro de silicio, etc.). Sobre la capa activa, se colocan los electrodos o contactos metálicos, cuya función es coleccionar la señal eléctrica proveniente de la capa activa mediante un electrómetro. El calefactor es un elemento indispensable, ya que permite controlar la temperatura del sensor usualmente en un intervalo de 200 a 450 °C. El calentamiento de la capa activa semiconductor aumenta su conductancia eléctrica debido a la generación térmica de portadores de carga negativa o positiva, electrones o huecos respectivamente. Debido a que la excitación térmica dada a los portadores situados en la banda de valencia provoca que migren hacia la banda de conducción y como consecuencia se aumenta la conductancia de la capa activa. Se llama semiconductor tipo 'n', si los portadores de carga son electrones, y tipo 'p' si son huecos. En resumen, el mecanismo de detección o sensado de gases en los SOMS está regido por procesos térmicamente activados (Chang, Kuo, Leu, & Hon, 2002).

Entre los óxidos metálicos más empleados en la fabricación de SOMS conductimétricos se encuentra el óxido de zinc (ZnO), debido a su alta sensibilidad al exponerse a diversos gases contaminantes. Además, es abundante en la naturaleza, inocuo y se puede obtener a escala nanométrica (al menos una de sus dimensiones < 100 nanómetros) con una amplia variedad de morfologías (Carpenter, Mathur, & Kolmakov, 2013), (Bochenkov & Sergeev, 2010).

Los SOMS son capaces de detectar gases que tienen propiedades tanto reductoras (gas reductor) como oxidantes (gas oxidante). Un gas es reductor si pierde electrones, provocando así la ganancia de electrones del material con el que interactúa, en el ámbito de los sensores de gas, el gas interactúa o reacciona con la capa activa del sensor. Ejemplos de gases reductores son H₂, CO, y H₂S. Por el contrario, un gas es oxidante si gana electrones provocando la pérdida de electrones de la capa activa del sensor, por ejemplo, O₂, NH₃ y NO₂.

En este trabajo, la validación del SCSG consistió en la fabricación y caracterización de dos sensores conductimétricos. El primero fue fabricado a base de nanopolvos de ZnO, en donde se empleó un sustrato de cuarzo previsto de electrodos de oro, los cuales previamente fueron depositados sobre la superficie del sustrato mediante evaporación térmica. Se eligió al ZnO como capa activa del sensor porque además de las características anteriormente mencionadas, este material se encontraba disponible en forma de nanopolvos (Alfa-Aesar) en el laboratorio. Para la obtención de la capa activa, inicialmente se preparó una solución con los nanopolvos y posteriormente se depositó localmente sobre los electrodos por la técnica de goteo (Comini & Flagia, 2009). En este caso se usó 0.1 ml de solución obteniendo una película gruesa de ZnO con un espesor de 10 micras. En la sección 2.4 se describe la metodología a seguir para realizar el depósito. Finalmente, el segundo sensor caracterizado fue a base de CuO (semiconductor tipo p) con la finalidad de corroborar algunas de las propiedades eléctricas básicas del CuO y observar cuestiones de reproducibilidad en las mediciones de la resistencia transitoria del sensor proporcionado por el SCSG.

1.2.1.1. Mecanismo de sensado de gases

El mecanismo de sensado involucra dos funciones principales: recepción y transducción. La función de recepción consiste en el reconocimiento del analito por la superficie de la capa activa del sensor (interfase sólido–gas), hecho que provoca un cambio electrónico en dicha superficie. La transducción consiste en relacionar el fenómeno superficial en un cambio de la resistencia eléctrica del sensor. La capa activa está constituida de granos interconectados (agregados o grupos de granos) que a su vez se conectan a otros agregados vecinos a través de fronteras de grano (Figura 1.1) (Ayesh, 2016).

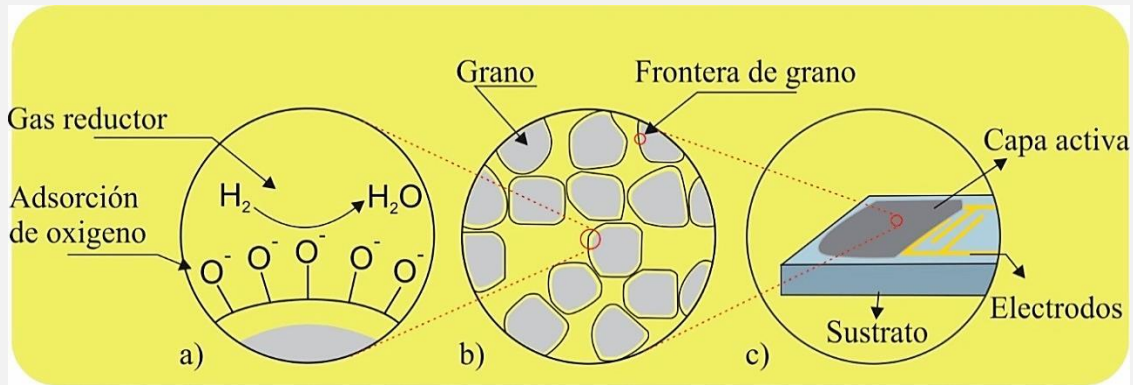
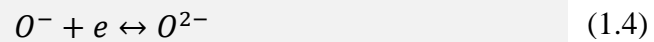
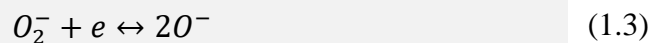
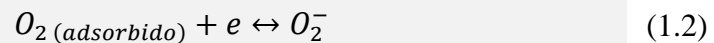
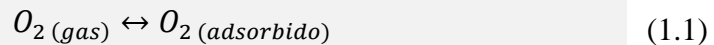


Figura 1.1. Representación de las funciones de recepción y transducción de un SOMS a un gas reductor (H_2). a) Función receptora superficial, b) función transductora de la microestructura y c) elemento de salida (cambio de la resistencia).

El fenómeno esencial del mecanismo de sensado consiste en la captura de electrones por moléculas adsorbidas en la superficie del semiconductor, en este caso ZnO , que resulta en una curvatura de las bandas de energía impulsada por la carga de dichas moléculas (Wang & Yin, 2010). Esto a su vez, se refleja en los cambios de conductividad eléctrica del material. Estas moléculas, son el oxígeno (O_2) que, al entrar en contacto con la capa activa, se adsorbe en su superficie en forma de ion O^- y oxida al material extrayendo electrones de la banda de conducción, ver reacciones cinéticas (1.1) a (1.4)



Tal situación, crea una zona de disminución o vaciamiento de electrones, también llamada región de carga espacial, de la superficie hacia el volumen de la capa activa, cuyo grosor corresponde a la longitud de la curvatura de las bandas de energía del semiconductor. Durante este proceso de oxidación, la curvatura de bandas es hacia arriba, hecho que provoca una disminución de la conductividad eléctrica o aumento de la resistencia eléctrica (ver Figura 1.2). Dicha curvatura de bandas se realiza hacia arriba por tratarse de un semiconductor tipo n, es decir, en estos materiales se tiene un exceso de electrones lo cual permite que el grosor de la capa espacial sea menor que el tamaño de grano de éste.

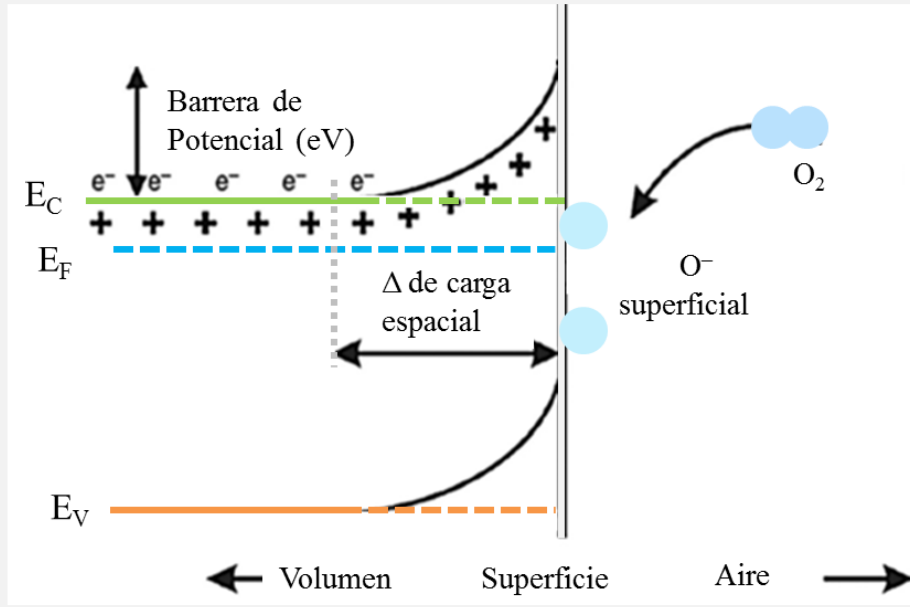
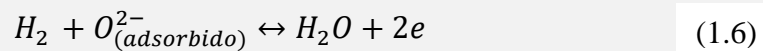
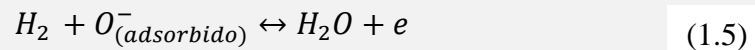


Figura 1.2. Diagrama del semiconductor en ambiente de aire. E_C , E_V y E_F denotan las energías de banda de conducción, banda de valencia y del nivel de Fermi respectivamente. El grosor de la región de carga espacial se expresa con Δ en nanómetros, la altura de la barrera de potencial en eV, los electrones de conducción con e^- y los sitios donadores con iones fijos con carga positiva con +.

Ahora, si el sensor se expone ante un gas reductor como el H_2 , el H_2 se oxida a través del ion O^- adsorbido en la superficie y forma una molécula de agua (H_2O), de inmediato se liberan los electrones atrapados por los iones O^- y regresan a la banda de conducción del semiconductor, ver reacciones (1.5) y (1.6). En consecuencia, aumenta la movilidad de electrones a través de la capa activa por medio de caminos de percolación e incrementa la conductividad del ZnO.



Este hecho trae consigo la disminución del grosor de la región de carga espacial por la pérdida de los iones O^- en la superficie. En resultado, los electrones se mueven a través de caminos de percolación más cortos entre las fronteras de grano (ver Figura 1.3). Desde otro punto de vista, la disminución de iones O^- aminora la carga superficial que se traduce en una altura menor de la barrera de potencial entre granos (barrera tipo Schottky), en consecuencia, los

electrones saltan fácilmente tal barrera, se conducen a través de los granos y fluyen desde un electrodo a otro (Dey, 2018).

En el caso de un OMS tipo p, los electrones también se inyectarán hacia el volumen del semiconductor a consecuencia de la reacción de los iones de O_2 con el H_2 , posteriormente ellos se recombinarán con los huecos disponibles provocando una disminución de su concentración, y por lo tanto, se observará una disminución de la conductancia del semiconductor.

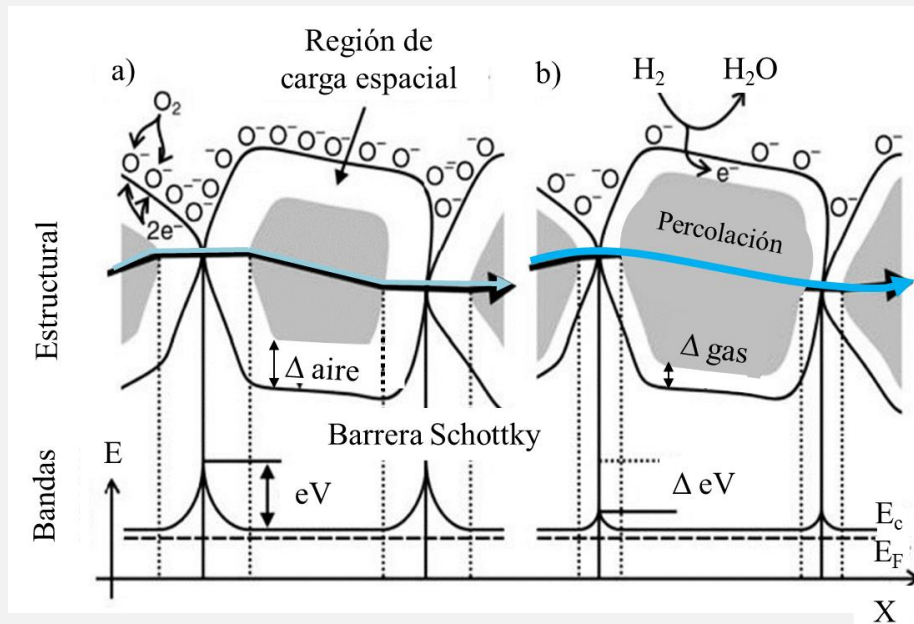


Figura 1.3. Mecanismo de conducción en base al modelo estructural y su correspondiente modelo de bandas en a) ambiente de aire y en b) ambiente de H_2 de un OMS policristalino.

Al hablar de materiales policristalinos, la superficie geométrica activa expuesta a especies gaseosas corresponde a las fronteras de grano del cristalito, que dan cuenta de la resistencia total de la capa policristalina. En realidad, una capa ideal compacta policristalina sería totalmente inactiva a los gases, ya que el gas debe ser capaz de difundirse a través de la capa a razón de que se adsorba en la superficie de los granos, es decir, se requiere que la capa sea porosa para habilitar la difusión de los gases durante la exposición o inhibición del gas bajo prueba. Experimentalmente se comprobó que, a mayor porosidad de películas gruesas de polvos comprimidos, se genera mayor respuesta que las películas delgadas compactas depositadas física o químicamente. Debido a la formación de más caminos de percolación,

por los cuales se dirige el flujo de electrones a través de los granos del material. En resumen, una capa porosa es esencial para obtener SOMS de alto rendimiento (Comini & Flagia, 2009).

Un SOMS fabricado a partir de ZnO es del tipo conductimétrico, cuando la señal analítica corresponde a la resistencia eléctrica (propiedad inversa a la conductancia eléctrica) del semiconductor. La resistencia dinámica o transitoria del sensor se obtiene al exponer el semiconductor, excitado térmicamente, a flujos o pulsos de H₂ a distintas concentraciones por un tiempo determinado dentro de la cámara de sensado. De esta forma, la interacción H₂–sensor de ZnO debe provocar que la capa activa gane electrones al reaccionar con las especies de oxígeno previamente adsorbidas en la superficie. En consecuencia, la resistencia del sensor disminuye o viceversa, incrementa su conductividad (Panichphant, 2014).

El primer parámetro que permite caracterizar al sensor a partir de la resistencia transitoria es la respuesta, la cual está definida para un SOMS tipo n como S^n dada en la Ecuación 1.7 y para un SOMS tipo p como S^p en la Ecuación 1.8. Para el caso de un gas reductor (H₂), los valores R_A y R_{H_2} corresponden a las resistencias del sensor medidas en ambiente de aire y en ambiente de H₂, respectivamente.

$$S^n = \frac{R_A}{R_{H_2}} \quad (1.7)$$

$$S^p = \frac{R_{H_2}}{R_A} \quad (1.8)$$

Para un SOMS tipo n, el instante en el que se inyecta H₂ hacia la cámara se representa como T_{IH_2} , el momento en el que se retira el H₂ como T_{IA} y la variación de la resistencia como ΔR_T que se obtiene de la diferencia de R_A (resistencia en ambiente de aire) menos R_{H_2} (resistencia en ambiente de H₂). Para calcular el tiempo de respuesta (T_{RS}) y el tiempo de recuperación (T_{RC}) se considera el tiempo necesario para obtener el 90% de ΔR_T , representado como T_{90H_2} que corresponde a R_{90H_2} en ambiente de H₂ y como T_{90A} que corresponde a R_{90A} en ambiente de aire (ver Figura 1.4 y Ecuaciones 1.9 a 1.12) (Panichphant, 2014).

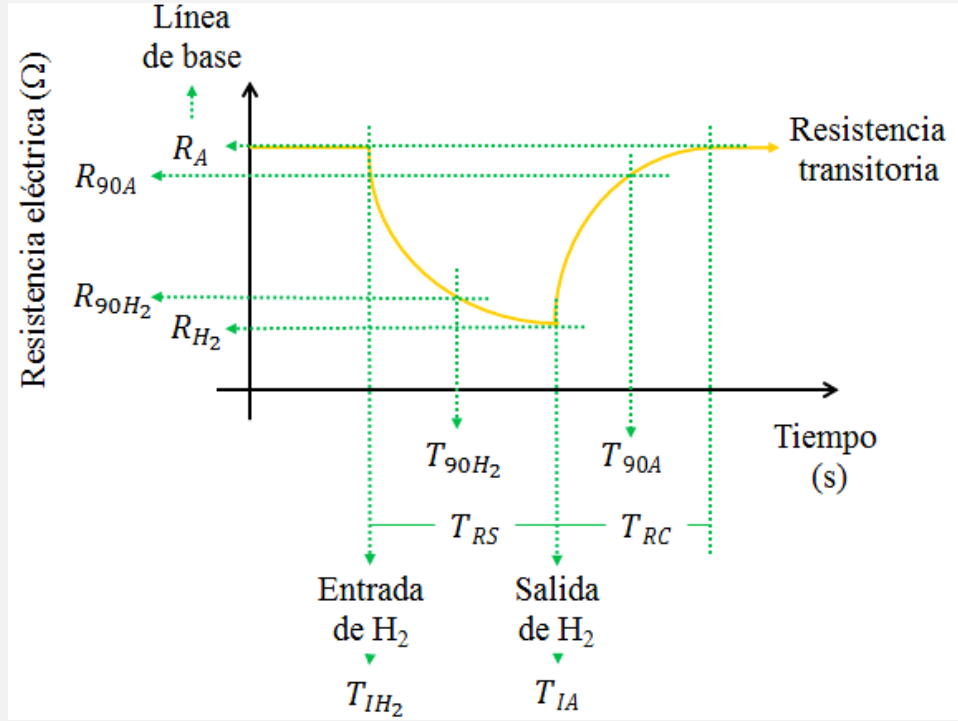


Figura 1.4. Comportamiento de la resistencia transitoria de un SOMS tipo n ante la presencia de H₂.

$$\text{Al inyectar H}_2: \quad R_{90H_2} = R_A - (0.9 \times \Delta R_T) = R_A - (0.9 \times (R_A - R_{H_2})) \quad (1.9)$$

$$\text{Al retirar H}_2: \quad R_{90A} = R_{H_2} + (0.9 \times \Delta R_T) = R_{H_2} + (0.9 \times (R_A - R_{H_2})) \quad (1.10)$$

$$T_{RS} = T_{90H_2} - T_{IH_2} \quad (1.11)$$

$$T_{RC} = T_{90A} - T_{IA} \quad (1.12)$$

Además, se observa a partir de la resistencia transitoria del sensor, que el T_{RS} parte de un estado estacionario inicial en ambiente de aire y llega a un nuevo estado estacionario en ambiente de aire más H₂. Al bloquear el flujo de H₂ hacia la cámara, se da inicio al T_{RC} y la resistencia transitoria retorna a su estado estacionario inicial indicado en la línea de base (LB) (Fine, Cavanagh, Afonja, & Binions, 2010). Para el caso de un SOMS tipo p, los parámetros que definen su rendimiento son equivalentes a los mencionados anteriormente, salvo que la resistencia dinámica tiene un comportamiento inverso, es decir, al exponer el sensor al H₂ su

resistencia se incrementa y una vez que se quita el H₂, el sensor regresa a su resistencia inicial (LB) establecida por el ambiente de referencia, en este caso aire seco.

De esta manera, en este trabajo se eligió al H₂ como gas de prueba estableciendo las concentraciones al interior de la cámara de sensado en el orden de partes por millón (ppm) mediante la Ecuación 1.13. En donde F_{H_2} es el flujo de H₂ hacia la cámara en unidades de centímetros cúbicos por minuto (sccm, por sus siglas en inglés) y F_A es el flujo de aire en sccm.

$$ppm = \frac{F_{H_2}}{(F_{H_2} + F_A)} \times 10^6 \quad (1.13)$$

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

En este capítulo, en primer lugar, se muestra el diseño del SCSG en tres formas: a) en bloques, que muestran claramente las conexiones de las líneas de gases y eléctricas de los diferentes instrumentos que constituyen al sistema, b) en un esquema que representa la distribución instrumental tanto de los controles electrónicos de flujo de gases como la parte concerniente a la adquisición de la señal eléctrica y c) el arreglo experimental final del sistema construido. En segundo lugar, se describe a detalle la construcción del SCSG, mediante cinco bloques: 1) de cilindros de gases, 2) de control de flujo de gases, 3) de control de temperatura, 4) de control de la señal analítica y 5) de cámaras de sensado (tres tipos). En el proceso de construcción, se muestra la verificación del funcionamiento de cada sistema y/o instrumento, por ejemplo, detección de fugas de gas, mapeo de temperatura del calefactor y el procesamiento y manejo de los datos a través del programa de computo “ExceLINX”. Finalmente, se validó el SCSG mediante el establecimiento de un protocolo de medición considerando parámetros que se pueden manejar en el sistema como: el ambiente de referencia, la exposición a gases oxidantes o reductores y la temperatura del sensor. Y mediante la caracterización de dos dispositivos, el primero a base de ZnO (fabricado en los laboratorios del CIFQM) y el otro a base CuO, en ambos casos empleando al H₂ como gas de prueba.

1.1 Diseño del sistema

Primeramente, se realizó el diseño del sistema en un diagrama a global a bloques (Figura 2.1), después un esquema ilustrativo que muestra la posición de cada elemento en la configuración contemplada (Figura 2.2) y finalmente, en la Figura 2.3 se presenta el arreglo experimental del sistema sobre el área de trabajo visto desde las perspectivas superior y transversal. El diseño del SCSG está basado en un trabajo previamente reportado en la literatura (Kamarudin & Muhammad Mamduh, 2015). En la Figura 2.1 se muestra claramente la dirección de cada flujo en las líneas de gases (flechas azules), así como las conexiones eléctricas de los instrumentos electrónicos (líneas punteadas).

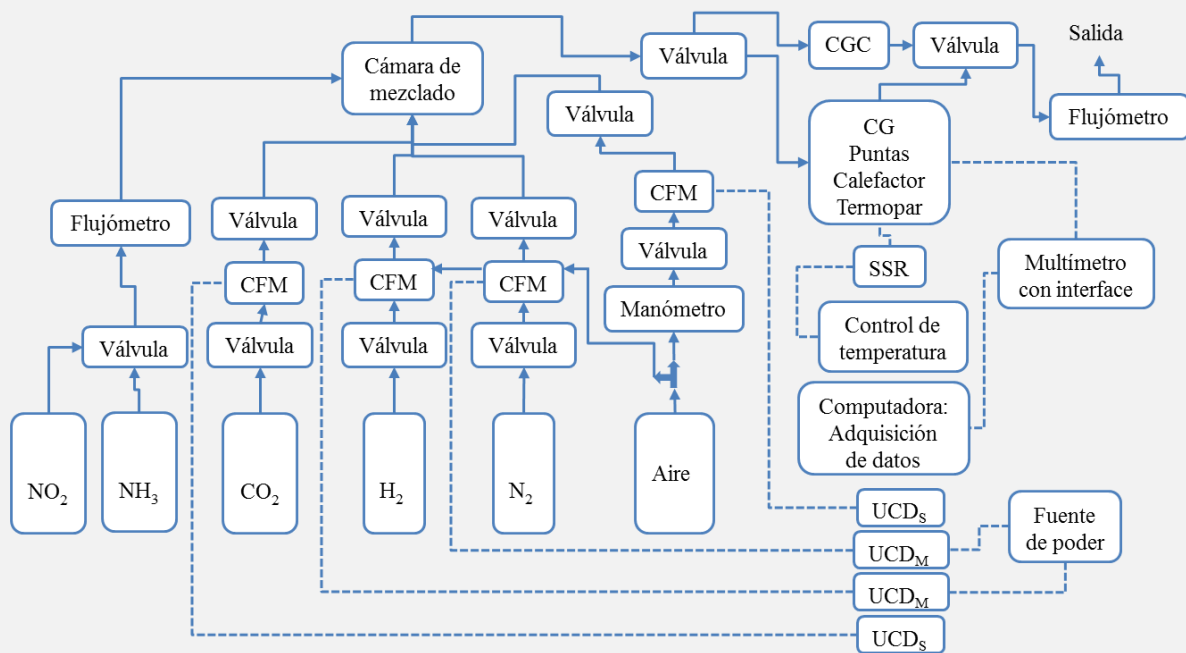


Figura 2.1. Arquitectura en bloques del SCSG. Las líneas sólidas indican la dirección del flujo de gas y las líneas punteadas las conexiones eléctricas entre los instrumentos.

La línea de flujo de aire que sale del cilindro se separa en dos líneas, una se dirige hacia el manómetro y la otra hacia las válvulas neumáticas de apertura de los CFM's (MKS, los detalles se mostrarán más adelante) correspondientes a los gases de H_2 y N_2 (Figura 2.1 y 2.2).

En la Figura 2.2 se observa con mayor detalle cada instrumento que compone el sistema, así como su ubicación espacial. Se hace una división de instrumentos en cinco bloques constituyentes de acuerdo con la función que desempeñan en el sistema: 1) bloque de gases, 2) bloque de control de flujo, 3) bloque de control de temperatura, 4) bloque de medición de la señal eléctrica y 5) bloque de cámaras de sensado de gases.

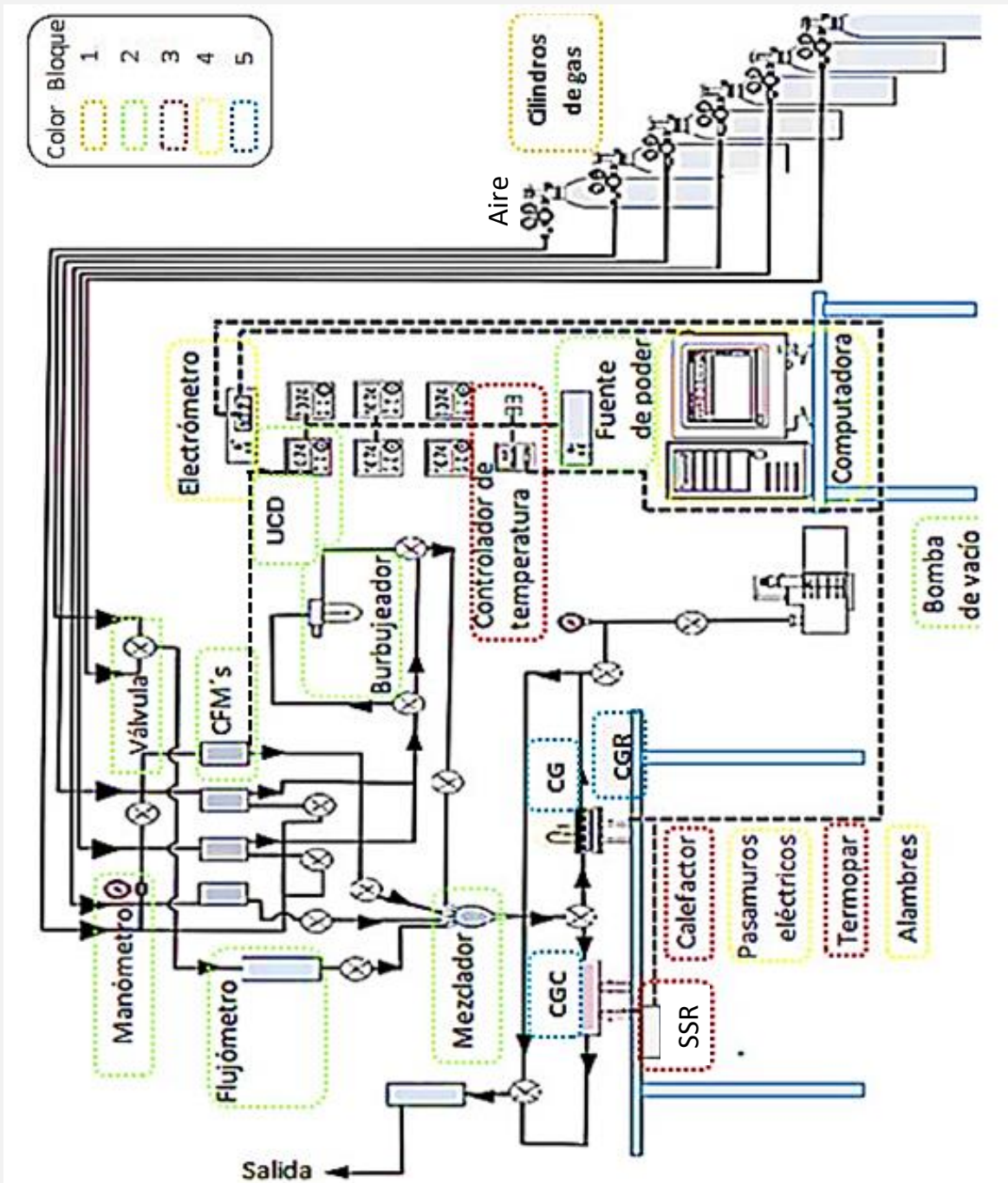


Figura 2.2. Arquitectura representativa del SCSG. Las líneas sólidas indican la dirección del flujo de gas y las líneas punteadas las conexiones eléctricas entre los instrumentos.

En la Figura 2.3 se representan las vistas frontal, superior y lateral del arreglo experimental del SCSG. Sobre la mesa de trabajo se colocó una estructura rectangular fabricada de acero (largo: 76, ancho: 46 y alto: 46 cm) que se usó como soporte de varios instrumentos del sistema.

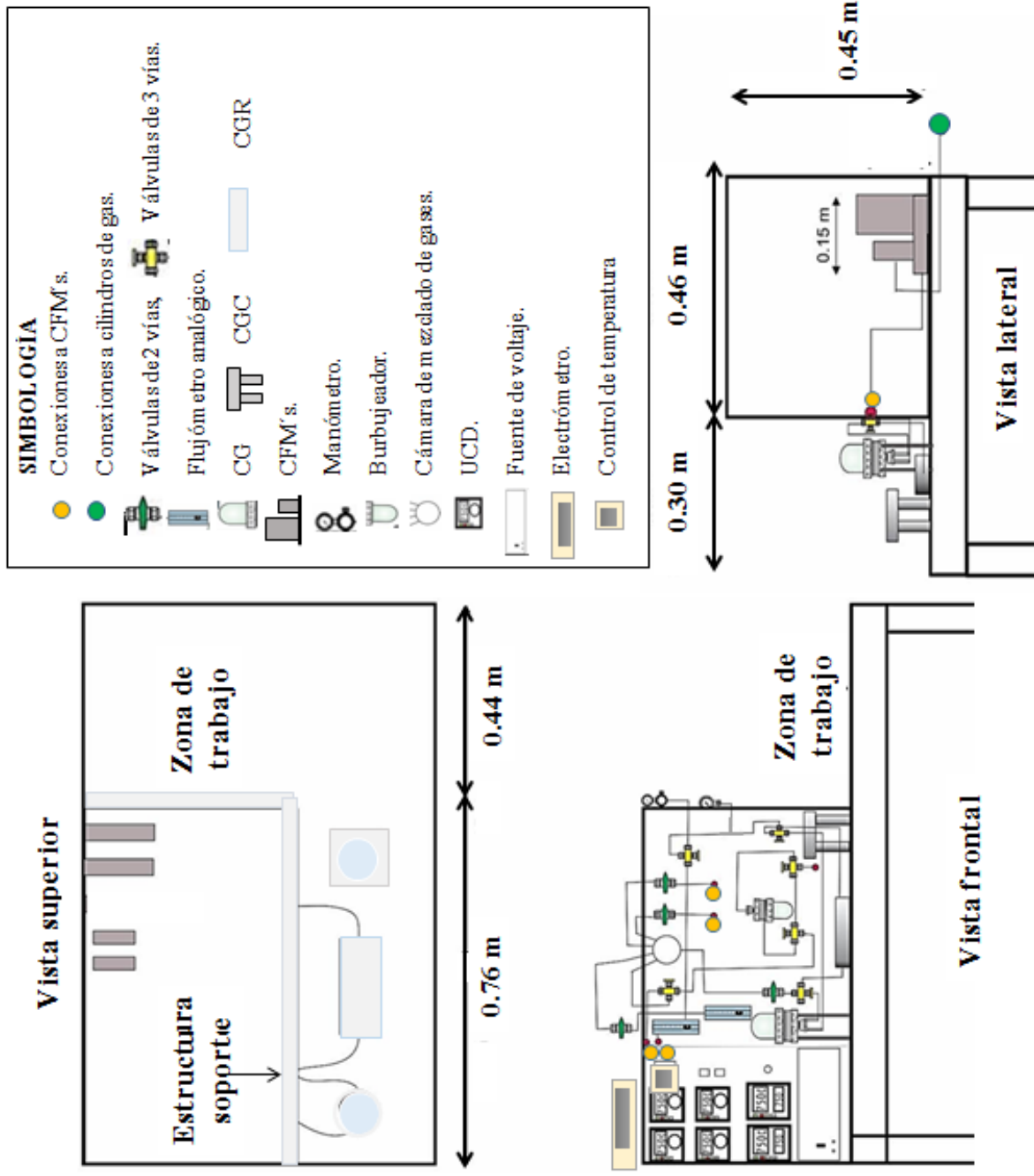


Figura 2.3. Arreglo experimental del SCSG a diferentes perspectivas.

2.1 Instrumentación del sistema

El bloque 1 está constituido por seis cilindros de gas certificados de la marca INFRA® cada uno con sus respectivos reguladores de presión de la marca Concoa. (Tabla 2.1) (Figura 2.4). Las especificaciones de cada cilindro se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Componentes del bloque de gases.

Componente	Función
Cilindro de aire extra seco	Crear una atmósfera de aire libre de humedad o diluir gases bajo prueba para lograr cierta concentración del gas dentro de las cámaras de sensado de gas.
Cilindro de nitrógeno (N ₂)	Crear una atmósfera de gas inerte o ser gas portador y de arrastre de determinados COV's hacia las cámaras de sensado de gas.
Cilindro de CO ₂ , cilindro de NO ₂ y cilindro de NH ₃ mezclados con N ₂	Crear una atmósfera de propiedad oxidante dentro de las cámaras de sensado de gas.
Cilindro de H ₂ en N ₂	Crear una atmósfera de propiedad reductora dentro de las cámaras de sensado de gas.
Regulador de flujo de gas	Medir y regular la presión de salida del cilindro.

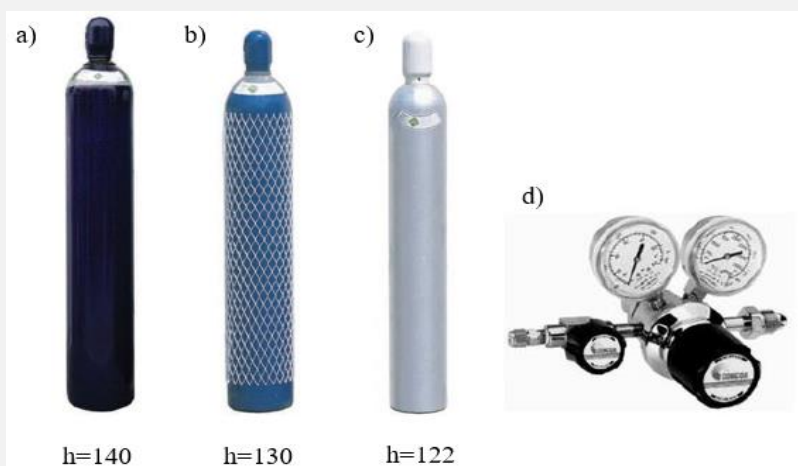


Figura 2.4. Cilindros de gas de diferente tamaño fabricados de a), b) acero al carbón y c) aluminio; d) regulador de presión. h = altura del cilindro en cm.

Tabla 2.2. Especificaciones técnicas de los cilindros de gas INFRA®.

Producto Pureza mínima	Especificaciones de impurezas en $\mu\text{mol/mol}$ (ppm)	Contenido en m^3	Regulador recomendado Modelo	Cilindro
Aire extra seco	Oxígeno (O_2) de 19,5-23,5 %, balance de nitrógeno, THC* < 5, Humedad (H_2O) < 10	6	2123351-01- CGA	Acero al carbón
Nitrógeno (N_2) Alta pureza: 99,997%	H_2O < 10,0 O_2 < 10,0	9	1097513-01- CGA	Acero al carbón
	Concentración % ($\text{g}\times\text{mol}^{-1}/\text{g}\times\text{mol}^{-1}$)			
CO_2 en nitrógeno (CO_2 balance N_2)	CO_2 : 5%, N_2 : 95%	6	1097513-01- CGA	Acero al carbón
NO_2 en aire (NO_2 balance aire)	NO_2 : 1%, Aire: 99%	6	2123351-01- CGA	Aluminio
NH_3 en aire (NH_3 balance aire)	NH_3 : 1%, Aire: 99%	4.162	4323332-01- CGA	Aluminio
H_2 en nitrógeno (H_2 balance N_2)	H_2 : 5%, N_2 : 95%	6	2123351-01- CGA	Acero al carbón

* THC = Hidrocarburos totales.

El bloque 2 está conformado por instrumentos que permiten controlar y monitorear el flujo de gas a través del sistema (Tabla 2.3). Los CFM's pertenecen a dos marcas diferentes; MKS y Sierra, cada uno de ellos provisto con su propio UCD. La UCD MKS (UCD_M) emplea una fuente de poder de ± 15 VCD $\pm 5\%$ y unidades en sccm. La UCD Sierra (UCD_S) emplea unidades en sccm y en slpm (litros por minuto estándar, por sus siglas en inglés) (Figura 2.5). La vista frontal de ambas UCD's se representa en la Figura 2.6 (MKS Instruments Inc., 1995), (Sierra Instruments , 2011). Las especificaciones de los CFM's se presentan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.3. Componentes del bloque de control de flujo de gases.

Instrumento	Función
Controles de flujo de gases (CFM's)	Medir con precisión el flujo gas de entrada a la cámara de sensado de gases.
Unidades de control digital (UCD)	Controlar el flujo de gas de entrada a la cámara de sensado de gases a través de los CFM's de manera digital.
Fuente de poder (FP)	Suministrar energía eléctrica a la conexión CFM – UCD de MKS.
Flujómetros analógicos	Medir y controlar el flujo de gas de entrada/salida del sistema.
Cámara de mezclado	Mezclar los gases que serán introducidos en alguna cámara de sensado de gases para alcanzar una mezcla homogénea dentro de dicha cámara.
Burbujeador de vidrio	Mantener a un líquido en continuo burbujeo para que sea transformado en vapor y pueda ser llevado hacia las cámaras de sensado de gases.
Bomba de vacío	Extraer gases residuales de las cámaras y líneas de flujo de gases.
Manómetro	Medir la presión de vacío al interior de las cámaras de sensado de gases.
Regulador	Medir y controlar la presión de la línea de flujo de aire del sistema.
Válvulas de bola	Permitir o bloquear el flujo de gas a través de las líneas de flujo de gases o tubería.

Tubo	Dirigir el flujo de gases a través del sistema a partir del cilindro.
------	---

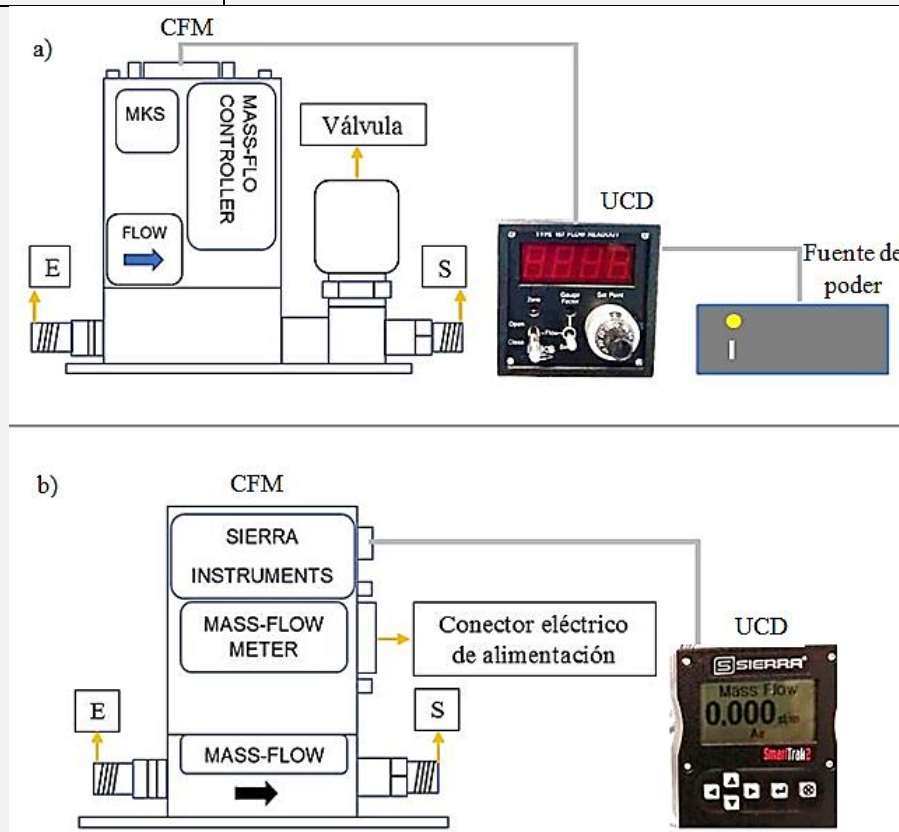


Figura 2.5. CFM's a) MKS Instruments modelo 2179A Mass-Flo® conectado a su UCD_M y fuente de poder y b) Sierra Instruments modelo C100L Smart-Trak, conectado a su UCD_S.

Tabla 2.4. Especificaciones de cada marca de CFM's (MKS Instruments Inc., 2000), (Sierra Instruments , 2011).

MKS Instruments	Sierra Instruments
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Material: acero inoxidable 316. ▪ Orientación: horizontal. ▪ Rango y unidades: 0 – 1 slpm. ▪ Presión de entrada máxima: 150 psig (libra sobre pulgada cuadrada indicada por la pluma de un manómetro). ▪ Presión de salida: 1 atm (atmósfera). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Material: acero inoxidable 316. ▪ Orientación: horizontal. ▪ Rango y unidades: 0 – 1 slpm. ▪ Presión de entrada máxima: 500 psig. ▪ Presión de salida: 1 atm. ▪ Temperatura de operación del gas y del ambiente: 0 – 50 °C.

<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatura de operación del gas y del ambiente: 0 – 50 °C (grados centígrados) ▪ Proceso de conexión de compresión: tubing de ¼ de pulgada. ▪ Empaques de Viton. ▪ Alimentación: ±15 VCD (voltios de corriente directa) ± 5% a 200 mA (miliamperios). ▪ Exactitud: ± 1 % de la escala completa. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Proceso de conexión de compresión: tubing de ¼ de pulgada. ▪ Empaques de Viton. ▪ Alimentación: 24 VCD ± 10% a 400 mA regulado. ▪ Exactitud: ± 1 % de la escala completa.
--	--

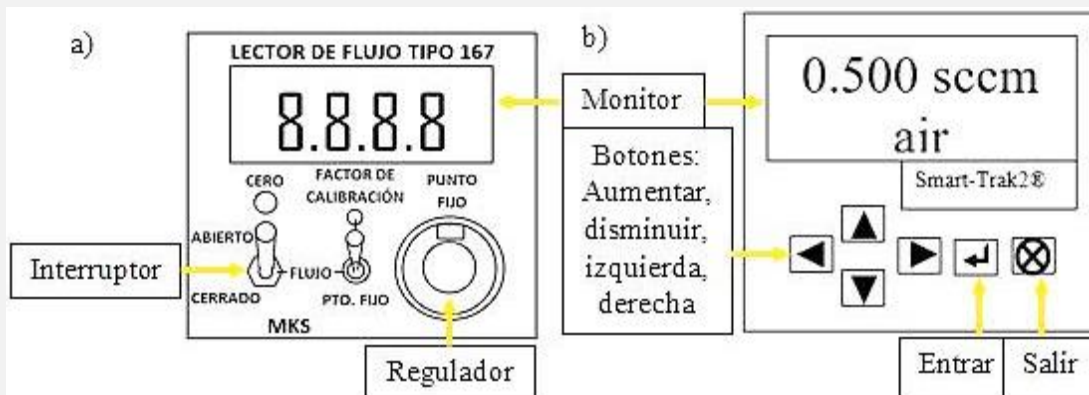


Figura 2.6. Representación de la vista frontal en español de las UCD's a) UCD_M modelo 167A y b) UCDs modelo Smart-Trak2.

Los flujómetros analógicos permiten controlar manualmente el flujo de gases, están fabricados de acrílico y se adquirieron dos marcas con diferentes escalas de flujos (ver figura 2.7). El flujómetro de marca Omega se usó para verificar la salida del flujo de aire al exterior del SCSG, mientras que el de Dwyer se usó para regular el flujo de entrada del NO₂ al sistema. Sus especificaciones se muestran en la Tabla 2.5.

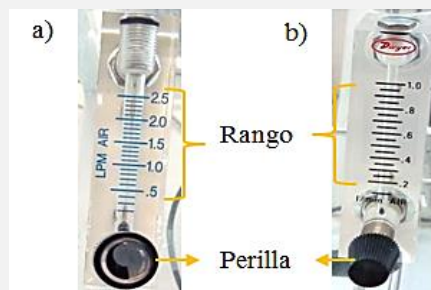


Figura 2.7. Flujómetro a) Omega modelo FL-2012 y b) Dwyer modelo VFA-22-SSV.

Tabla 2.5. Especificaciones de los flujómetros (Omega Engineering), (Dwyer).

Omega	Especificaciones	Dwyer
0.2 – 2.5 slpm	Rango	0.1 – 1 slpm
± 5% de la escala completa	Precisión	± 5% de la escala completa
Acrílico	Material del cuerpo	Acrílico
De ¼ de pulgada de acero inoxidable o latón.	Conexiones	De ¼ de pulgada de acero inoxidable o latón.
65 °C/100 psig	Límite de temperatura y presión	48 °C/100 psig

La cámara de mezclado de gases está fabricada de vidrio pyrex® y cuenta con cuatro entradas que se conectan directamente desde los CFM's, una de ellas se emplea para suministrar el gas de referencia (aire seco) y las restantes se eligen en función del analito o gas bajo prueba a emplear. Finalmente, la salida de la cámara de mezclado provee una mezcla homogénea del aire seco junto con el gas bajo prueba, la cual se suministra directamente hacia la cámara de sensado de gases (Figura 2.8).

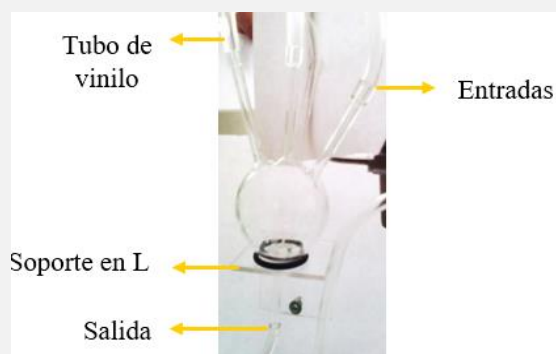


Figura 2.8. Cámara de mezclado de gases marca Eseeve.

El siguiente componente es el burbujeador, que se constituye de un contenedor cilíndrico de vidrio que se cierra herméticamente por medio de un sello metálico. La entrada del flujo de gas (tubing de acero inoxidable), se introduce hasta el fondo del contenedor para provocar el constante burbujeo de algún líquido (agua o COV). Una vez que el burbujeador se llena con el líquido de interés, posteriormente, se introduce un gas portador inerte (nitrógeno o argón) dentro de este para generar vapor paulatinamente, y al mismo tiempo, poder arrastrar el vapor hacia la cámara de sensado (Figura 2.9).

Para determinar la concentración del vapor dentro de la cámara de sensado se requiere: 1) conocer su presión de vapor (P°) a través de la ecuación de Antoine (Ecuación 2.1), 2) calcular el flujo de vapor (F_V) que sale del burbujeador (Ecuación 2.2) y 3) aplicar la ecuación de concentración de vapor en unidades de partes por millón (ppm) (Ecuación 2.3) (García, Díaz, Juárez, & Rosendo, 2006). En tales ecuaciones, T es la temperatura, A , B , y C son las constantes de la ecuación de Antoine tabuladas en la literatura para cada líquido o COV, F_{GA} es el flujo del gas portador y de arrastre y P_{TO} es la presión total al interior del burbujeador.

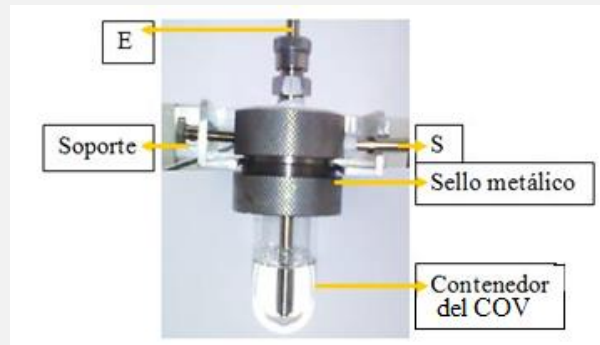


Figura 2.9. Burbujeador. E y S indican la entrada y salida del flujo de gas portador y de arrastre.

$$\log_{10} P^\circ = A - \frac{B}{T + C} \quad (2.1)$$

$$F_V = \frac{(F_{GA} \times P^\circ)}{(P_{TO} - P^\circ)} \quad (2.2)$$

$$ppm = \frac{F_V}{(F_V + F_{GA})} \times 10^6 \quad (2.3)$$

El siguiente equipo del bloque es una bomba de vacío que emplea un manómetro para medir la presión de vacío que se crea dentro de la cámara de sensado (Figura 2.10). Las características del par bomba – manómetro se muestran en la Tabla 2.6.



Figura 2.10. a) Bomba de vacío rotatoria Hitachi modelo 160VP y su b) manómetro Metron modelo 63100.

Tabla 2.6. Especificaciones de la bomba de vacío y su manómetro (INFRA S.A. de C.V., 2010).

Bomba de vacío	Manómetro
Motor de 100 V	Rango de presión: 76 - 0 cm Hg.
Nivel de presión final: 10^{-4} Torr.	Conexión de $\frac{1}{4}$ de pulgada NPT inferior de latón.
Capacidad de aceite: 0.9 L	Exactitud de 2% a escala completa
Desplazamiento de 50 / 60 Hz con un flujo de $145 / 174 \text{ L} \times \text{min}^{-1}$.	Para usos generales como agua, aceite, aire y medios no corrosivos.

A lo largo de la línea de flujo de aire, se instaló un regulador de presión con rango del 60 – 0 psig (Figura 2.11). Su función es establecer la presión de entrada hacia su respectivo CFM en un valor de 40 psig (Air products and Chemicals Inc., 1990).

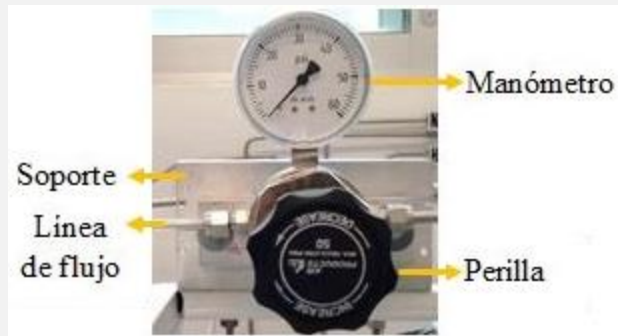


Figura 2.11. Regulador de presión Air products.

Las líneas de flujo de gases se montaron con tubos de acero inoxidable de ¼ de pulgada (tubing Swagelok®). A lo largo del trayecto de la línea fue necesario instalar válvulas de bola que controlaron la entrada y salida del flujo de gases entre los instrumentos y equipos involucrados. Además, se emplearon accesorios para tubo de acero inoxidable Swagelok® de ¼ de pulgada: conectores macho, uniones y uniones en ‘T’ (Figura 2.12).

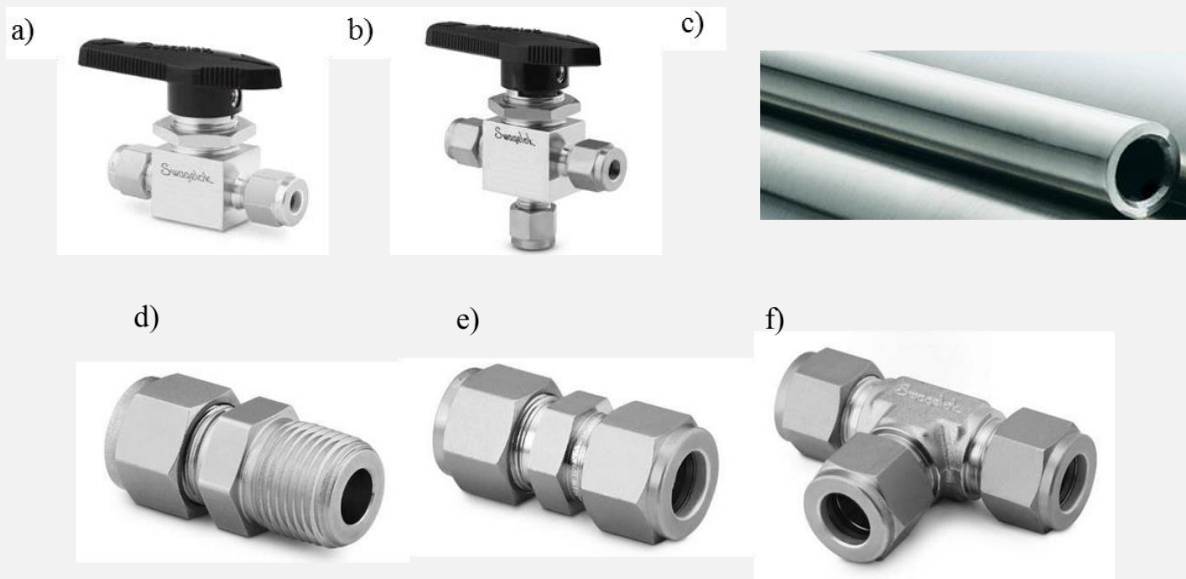


Figura 2.12. a) Válvula de bola de 1 pieza, b) válvula de bola de 1 pieza y 3 vías, c) tubo sin soldadura, d) conector macho, e) unión y f) unión en ‘T’.

El siguiente bloque es el 3 y cuenta con instrumentos que intervienen en el manejo de la temperatura del sensor y se muestran en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Instrumentos del bloque de control de temperatura del sensor.

Instrumento	Función
Control de temperatura (CT).	Controlar la temperatura del calefactor a través de la comunicación eléctrica con una sonda.
Calefactor.	Calentar el sensor a una temperatura establecida al interior de la cámara de sensado de gases (CG1).
Sonda con junta de transición (termopar).	Medir la temperatura del calefactor desde el interior de la cámara de sensado.
SSR (Solid State Relay por sus siglas en inglés) o Relé de estado sólido.	Conmutar el paso de la electricidad cuando una pequeña corriente es aplicada en sus terminales de control.

Antes de iniciar una prueba, el sensor es colocado sobre la superficie del calefactor para que, a través del mecanismo de transferencia de calor por conducción el sensor pueda ser llevado a la temperatura de trabajo requerida. El manejo de la temperatura durante el proceso de medición se ejecuta mediante la comunicación orientada por el circuito eléctrico que se forma con la sonda, el CT y el SSR. Este arreglo eléctrico se expone en la sección 2.3.

El CT funciona mediante un control PID que permite mantener constante la temperatura y se muestra en el panel frontal del equipo como SV (Set Value por sus siglas en inglés). El valor de temperatura del calefactor medido por la sonda se muestra como PV (Probe Value por sus siglas en inglés) en el mismo panel del equipo (Figura 2.13).

La sonda mide la temperatura del calefactor y a su vez la del sensor colocado sobre él, mediante un termopar tipo K. El termopar es un sensor de temperatura que está formado por la unión de dos alambres (cromel/alumel), cuando esta unión se calienta o enfría se produce una diferencia de tensión que es proporcional a la temperatura. En la figura 2.14 b se muestra la sonda usada, la cual es de acero inoxidable y que contiene al termopar, en donde la unión se localiza en la punta de la vaina.

El SSR trabaja en equipo con el CT con el fin de establecer la temperatura del sensor al permitir o bloquear el paso de electricidad a través de los componentes del circuito.

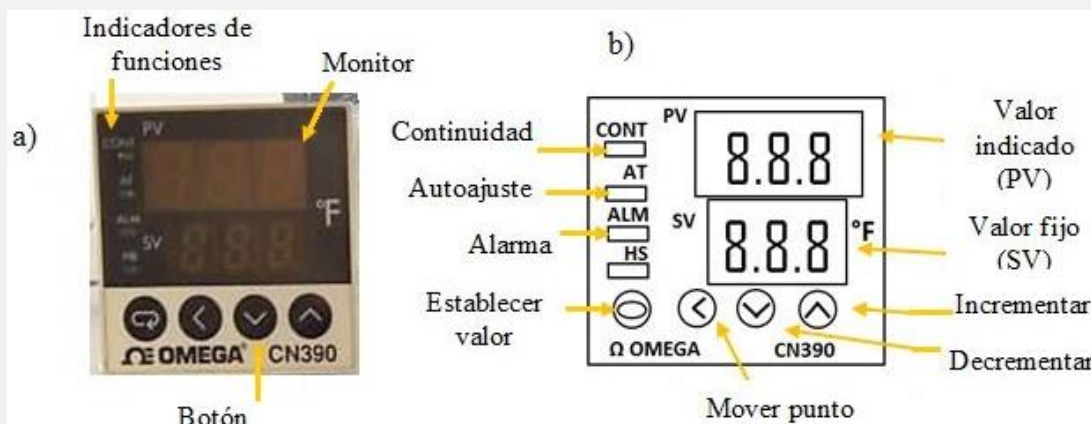


Figura 2.13. a) Fotografía del panel frontal del CT Omega® modelo CN390 y b) esquema del panel frontal del CT.

El calefactor se sitúa en el centro y a media altura de la CG1 y se soporta sobre dos pasamuros mediante un par de sujetadores. En su superficie inferior se encuentra la sonda colocada perpendicularmente a él. (Figura 2.14 a)).

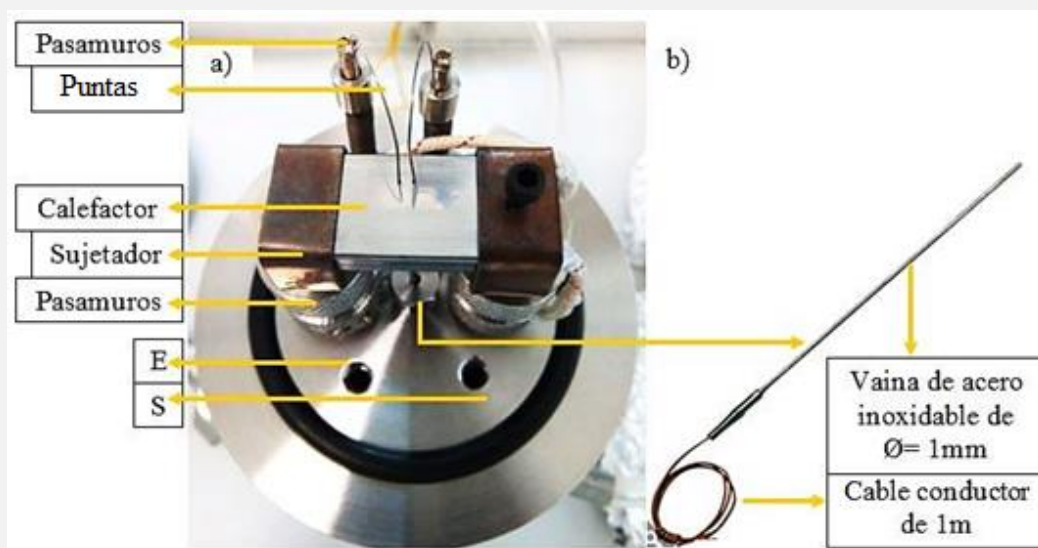


Figura 2.14. Fotografías del a) interior de la CG1 que muestra el calefactor Tempco® modelo CSH0001-L10 y de la b) sonda Omega® modelo TJ36-ICIN. E y S indican la entrada y salida del flujo de gases.

Se prosigue con el bloque 4, que se forma de instrumentos que hacen posible la adquisición de la señal eléctrica originada en la capa activa del sensor químico de gas. Los componentes de este bloque se muestran en la Tabla 2.8.

Tabla 2.8. Instrumentos del bloque de medición de la señal eléctrica.

Instrumento/equipo	Función
Electrómetro de precisión	Medir la señal eléctrica del sensor en términos de resistencia eléctrica.
Computadora	Adquirir datos y ser herramienta de análisis de éstos.
Interfaz	Permite la adquisición de datos medidos por el electrómetro a la computadora.

Se retoma la Figura 2.14 a) para remarcar que el inicio en la adquisición de la señal eléctrica proveniente del sensor, parte del contacto de las puntas con la superficie de los electrodos interdigitados del sensor. Dichas puntas son de acero inoxidable, flexibles y con la punta redondeada de modo que, al hacer contacto con el interdigitado, éste último no sufra daño físico alguno. En este sentido, las puntas son colectaras de la señal eléctrica que enseguida mide el electrómetro de precisión.

El electrómetro tiene la capacidad de medir resistencia eléctrica en un rango de $100 \mu\Omega$ – $120 M\Omega$ con una resolución de $6 \frac{1}{2}$ dígitos (Figura 2.15).

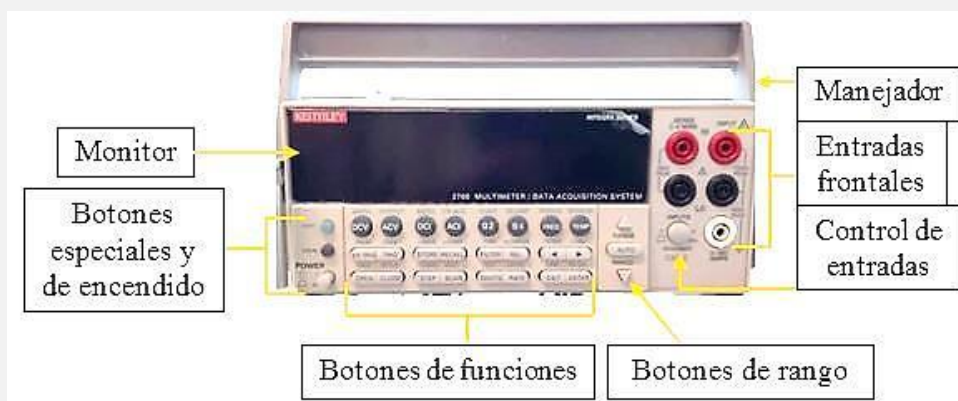


Figura 2.15. Electrómetro de precisión Keithley® modelo 2700.

Después, la computadora ejecuta la captura de datos de la prueba a través de la interfaz ordenador – electrómetro. La interfaz se realiza por medio de una tarjeta multiplexora (tarjeta de comunicación de datos) que recibe la información obtenida por el electrómetro y la transfiere a un adaptador de USB, este último hace posible la lectura de los datos desde el ordenador de la computadora mediante un programa con plataforma en Microsoft Excel llamado ExceLINX de Keithley®. La conexión de los componentes de este bloque se muestra en la sección 2.3 y las características técnicas de la interfaz se despliegan en la Tabla 2.9.

En la pantalla de control del programa ExceLINX, se ejecuta la medición y se elige el parámetro de medida de las pruebas, ya sea resistencia eléctrica (en 2 y 4 polos), voltaje, corriente, frecuencia o temperatura. En nuestro caso, se eligió resistencia en 2 polos. El comienzo de la prueba se observa al dar clic en el apartado ‘start’ (iniciar, por su nombre en inglés) de la pestaña ‘Status/Cmds’ (estado, por su nombre en inglés) de la misma pantalla (Figura 2.16 a)). A partir de este momento, el ordenador se sincroniza con el electrómetro y comienza a recibir los datos de manera continua y en tiempo real a lo largo de la medición, al mismo tiempo, se genera una gráfica los datos recopilados de resistencia en función del tiempo sobre una hoja nueva de Excel o la pantalla de datos (Figura 2.16 b)).

Tabla 2.9. Especificaciones de los instrumentos electrónicos de la interfaz.

Tarjeta multiplexora	Adaptador
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cuenta con 20 canales para mediciones. ▪ Capacidad para canales de voltaje: 300 V – 1A (amperio). ▪ Capacidad para canales de corriente: 3 A. ▪ Bajas pérdidas por inserción de hasta 50 MHz (Megahertz). ▪ Cuenta con memoria integrada. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sistema de comunicación: USB ▪ Dimensiones: 81.7×66.1×27.8 mm ▪ Corriente a 5 VCD: 500 mA (miliamperios) ▪ Velocidad de transferencia de datos: 1.5 Mbyte/s ▪ No requiere fuente de poder externa. ▪ Cuenta con cable de 2 metros.

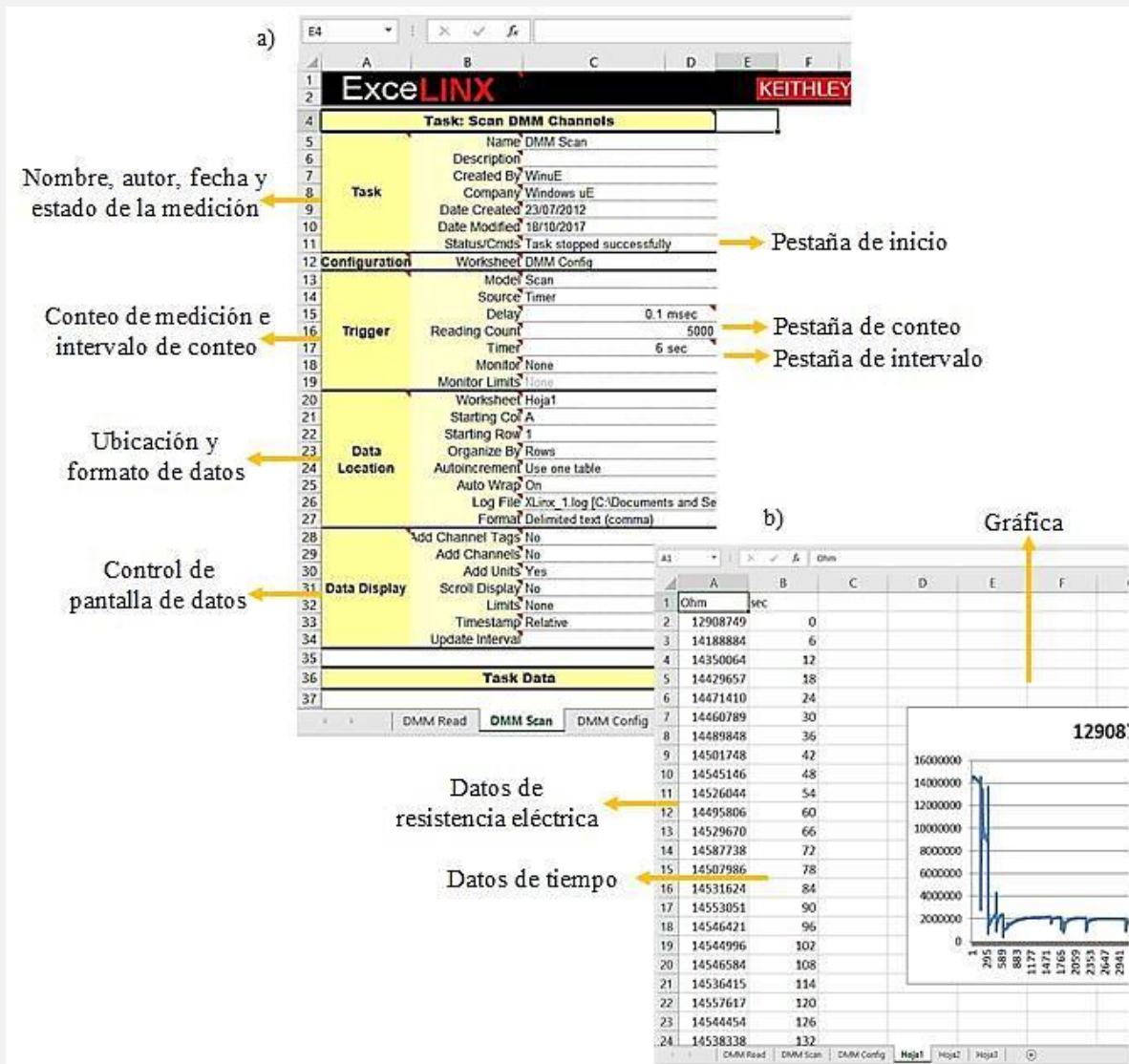


Figura 2.16. Pantalla de a) control de medición y de b) datos del programa.

Por último, se encuentra el bloque 5, que se conforma de tres cámaras de sensado de gases de diferente forma y se presentan en la Tabla 2.10.

La primera CG1 se conforma de una cubierta de forma cilíndrica (5.5 de diámetro por 11.5 cm de altura), fabricada de cuarzo (dióxido de silicio (SiO_2) que es un material transparente y alta estabilidad térmica, hasta $1100\text{ }^\circ\text{C}$), con un extremo que termina en forma esférica, ver Figura 2.17. Tiene una capacidad de 0.25 L y se coloca sobre una base circular para cerrar la cámara mediante una abrazadera metálica, ambas fabricadas de acero inoxidable. La entrada y salida del flujo de gases se encuentran en la base circular de la cámara. La finalidad de la

CG1 es establecer el control de la atmósfera a la que se va a someter el sensor considerando tanto el gas de referencia como el gas bajo estudio en las mediciones de los SOMS.

Tabla 2.10. Bloque de cámaras de sensado de gases.

Cámara	Función
Cilindro – esférica (CG1)	Mantener al sensor de gas bajo una temperatura y atmósfera (presencia y cantidad de gases diferente) controlada, y que permita adquirir la señal eléctrica proveniente de su capa activa para que pueda ser medida por el electrómetro.
Cilíndrica (CG2)	Mantener al sensor en una atmósfera controlada, facilitar la iluminación perpendicular de luz visible o ultravioleta (UV por sus siglas en inglés) sobre su superficie, y que permita adquirir la señal eléctrica proveniente de su capa activa para que pueda ser medida por el electrómetro.
Rectangular (CGR)	Mantener al sensor en una atmósfera controlada, facilitar la iluminación superficial, y que permita adquirir la señal eléctrica proveniente de su capa activa para que pueda ser medida por el electrómetro.

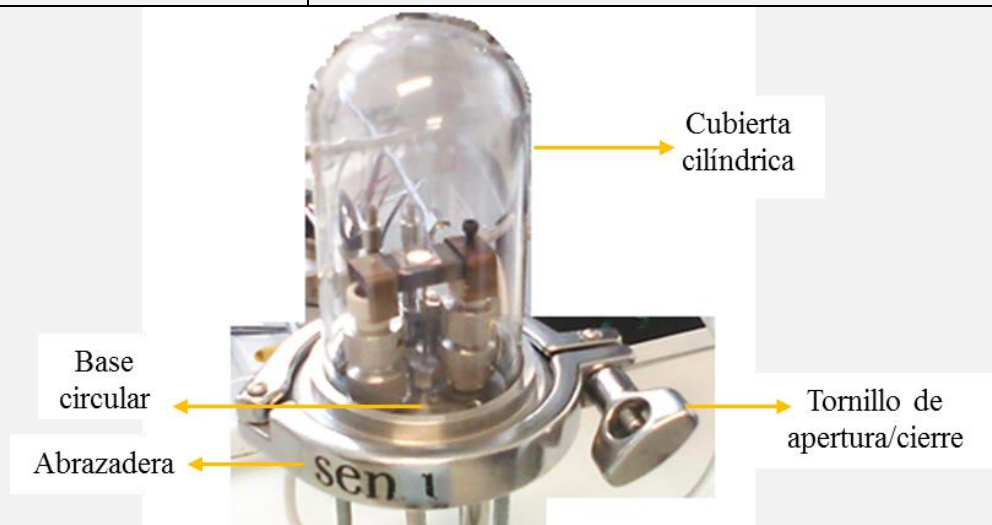


Figura 2.17. Fotografía de la cámara cilindro – esférica (CG1).

La segunda cámara de gas tiene una forma cilíndrica (CG2) que posee las siguientes dimensiones: 6.5 de diámetro, 1.5 cm de altura y con una capacidad de 0.05 L. La CSG2 se encuentra contenida dentro de una base cuadrangular esta vez de dimensiones 9cm de largo, 9 de ancho y 3 cm de altura y fabricada de aluminio.

Al interior de la CG2 existen cuatro pasamuros que sirven como puntos de conexión eléctrica para el sensor bajo prueba y una entrada y una salida del flujo de gases (de frente por las caras laterales de la base). Una cubierta circular plana fabricada de cuarzo cierra la cámara, ver Figura 2.18 a). La finalidad de la CG2 es la disminuir los tiempos de llenado y vaciado de los gases dentro de la cámara, dado que el volumen es mucho menor que el caso anterior, así como la posibilidad de realizar mediciones a condiciones de temperatura ambiente y bajo irradiación de luz ultravioleta.

La última cámara denotada como CGR tiene una forma rectangular cuyas dimensiones son: 7.5 de largo, 7 de ancho y 3 cm de alto, está armada a partir de acrílico y con capacidad de 0.3 L. El propósito de esta cámara es para caracterizar sensores ópticos para gas basados en fibra óptica (Figura 2.18 b)).

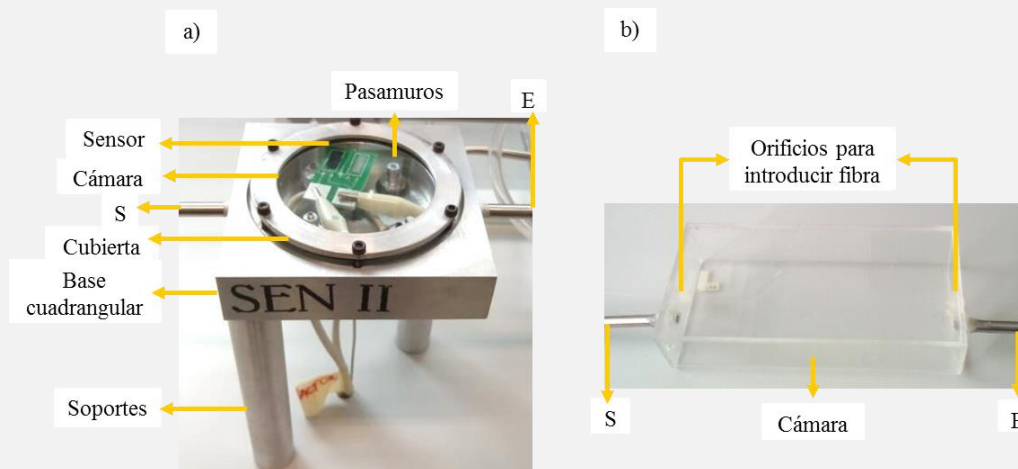


Figura 2.18. Cámara a) cilíndrica (CG2) y b) rectangular (CGR). E y S indican la entrada y salida del flujo de gases.

Por último, se adquirió un acumulador eléctrico recargable que provee energía eléctrica consistente a los equipos conectados a él, debido a que regula el voltaje de la energía de alimentación y es respaldo de batería durante interrupciones del suministro de electricidad (Figura 2.19 a)). También, se adquirió un higrómetro digital que mide y registra datos de

humedad y temperatura del ambiente. Cuenta con pantalla LCD, entrada Ethernet y es portable (Figura 2.19 b)). Su finalidad es que el usuario del SCSG tenga una referencia del estado del ambiente.

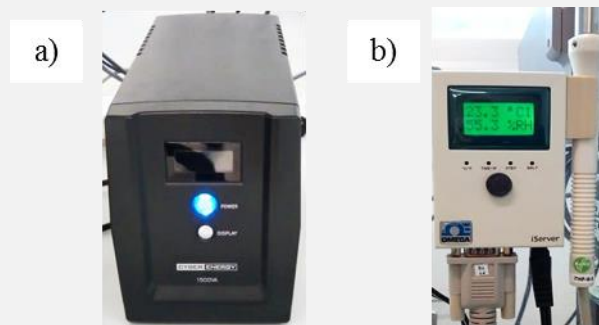


Figura 2.19. a) Acumulador eléctrico Cyber energy® modelo OM1500ATLCD e b) higrómetro digital Omega modelo ITHX-SD.

3.1 Construcción y verificación del sistema

Para dar inicio con la construcción del sistema, primeramente, se colocó la estructura de acero sobre la mesa de trabajo. Su cara frontal se cubrió con una placa semirrígida de acetato transparente (3 mm de grosor) para servir como soporte de los componentes del sistema. Una vez listo, se realizaron perforaciones sobre el acetato para montar los componentes del bloque de control de flujo de acuerdo con el diseño mostrado en la Figura 2.3. Después, se instaló la línea de flujo de gas entre los instrumentos que lo requerían.

En el siguiente paso, se colocaron los componentes del bloque de control de temperatura y de adquisición de la señal eléctrica. Una vez que se terminó de instalar cada componente, se situaron las cámaras de sensado sobre la mesa de trabajo. Enseguida, se dio lugar a la instalación eléctrica del bloque 3 con la CG1, la Figura 2.20 muestra el circuito eléctrico correspondiente a los manuales de instalación eléctrica de los instrumentos de este bloque.

Dentro del bloque de control de flujo, la conexión eléctrica se realizó entre los CFM's a sus respectivas UCD's.

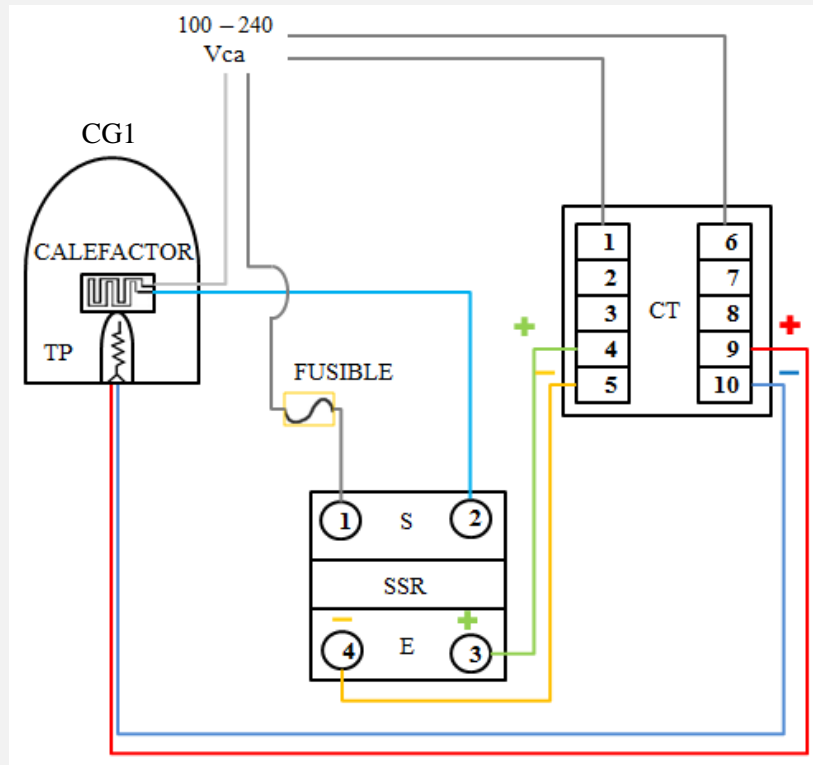


Figura 2.20. Diagrama del circuito eléctrico del bloque 3 con la CG1.

A continuación, se realizaron las conexiones eléctricas de los componentes del bloque 4 con la CG1, ver Figura 2.21. El panel posterior del electrómetro se empleó para instalar la interfaz y cuenta con las siguientes conexiones mostradas en la misma figura:

1. Conector para entradas y salidas digitales.
2. Conector trigonal para enviar y recibir pulsos de activación entre instrumentos conectados.
3. Conector serial RS-232.
4. Conector para el adaptador.
5. Módulo de poder.
6. Ranuras para adaptar módulos de conmutación.

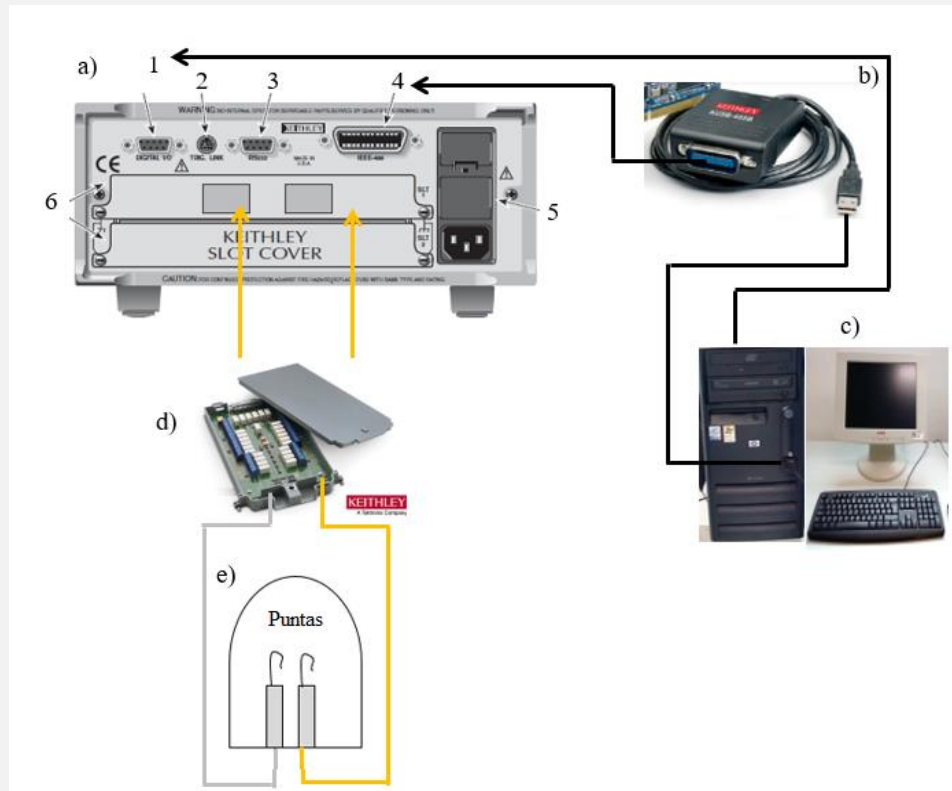


Figura 2.21. Diagrama del circuito eléctrico del bloque 4, a) panel posterior del electrómetro, b) adaptador, c) ordenador y d) tarjeta multiplexora con e) la CG1.

Finalmente, se realizó la instalación del bloque 1. Inicialmente, se colocó cada cilindro dentro de un rack y se conectó a su respectivo regulador. Después, se colocaron las líneas de flujo de gases desde la salida del regulador de presión hacia la entrada de los CFM's.

De este modo, se terminó la fase de construcción del sistema y se dio paso a la verificación del funcionamiento de cada bloque constituyente del sistema a través de los siguientes pasos:

1. Encender los instrumentos que requieren voltaje de alimentación.
2. Abrir tanque de aire extra seco para levantar y purgar las válvulas de apertura de los CFM's.
3. Regular la presión de entrada hacia los CFM's a un valor de 40 psig.
4. Abrir válvulas que permiten el paso del flujo de aire desde el cilindro hasta la salida al ambiente.

5. Fijar un flujo de aire de 0.5 slpm en la UCDs y revisar las conexiones de las líneas de flujo de gases haciendo uso de jabón líquido Snoop® (Detector de fugas de gas de Swagelok®).
6. Observar que no exista cambio del flujo establecido durante un lapso de 5 minutos.
7. Abrir tanque de hidrógeno y establecer cierto flujo de gas mediante la UCD_M.
8. Abrir válvulas que permiten el paso de hidrógeno desde el cilindro hasta la salida al ambiente.
9. Verificar que el flujómetro de salida de gases al ambiente tome la lectura correspondiente.
10. Ejecutar el programa de monitorización, adquisición y manipulación de datos en la computadora y vincularlo con el electrómetro a través de la interfaz instalada.
11. Monitorear que el programa obtenga cada medición adquirida por el electrómetro en las unidades correspondientes de resistencia eléctrica (Ohm).
12. Cerrar cilindro de hidrógeno y permitir que el flujo de aire a través del sistema retire paulatinamente el hidrógeno; verificarlo en la lectura de su UCD_M y en la disminución de flujo de gas de salida al ambiente medido por el flujómetro.
13. Encender el subsistema de control de temperatura. Realizar más de dos cambios de temperatura y monitorear su desempeño.
14. Apagar el subsistema de control de temperatura y permitir que el calefactor se enfríe al estar expuesto al flujo continuo de aire.
15. Cerrar el cilindro de aire y verificar que su regulador de presión disminuya a 1 psig.
16. Hacer vacío en la CG1 mediante el uso de la bomba de vacío (60 cm Hg). Observar el valor de presión de vacío alcanzada a través del manómetro y anotarlo para monitorear si existe un cambio del valor durante tres días.

Es importante mencionar que se realizó un mapeo en temperaturas sobre la superficie superior del calefactor a fin de obtener el valor de la temperatura real de operación (T_R) a la que se somete el sensor durante su caracterización. Lo anterior debido a que la punta de la sonda que contiene al termopar se encuentra en contacto con la superficie inferior del calefactor metálico, de esta forma, se debe de considerar la existencia del gradiente de temperatura que hay entre la superficie superior (T_R) e inferior (T_C) del calefactor. El procedimiento seguido es el siguiente: Sobre la superficie superior del calefactor se eligieron

17 puntos de contacto y se obtuvieron las T_R 's con el uso de otro termopar, correspondientes a cada T_C 's: 200, 250 y 300 °C (Figura 2.22).

a)

202	209	211
212	210	190
209	200	200
204	199	190
210	210	193
	201	196

b)

260	245	238
260	260	244
262	262	246
241	250	258
242	240	264
	262	256

c)

308	311	312
285	285	280
298	309	282
310	302	288
317	315	292
	312	280

Figura 2.22. Mapeos de temperatura de la superficie superior del calefactor a T_C de: a) 200, b) 250 y c) 300 °C.

Al observar que las lecturas obtenidas mostraban diferencias respecto a la T_C , se procedió a calcular el promedio aritmético y la desviación estándar de la muestra de datos de cada mapeo térmico. De esta manera, se estableció como el promedio redondeado al entero más próximo como la temperatura del sensor en las pruebas de validación del SCSG (Tabla 2.11). Respecto a la desviación estándar, se notó que la dispersión de lecturas obtenidas se incrementó al elevar la T_C . Por lo tanto, al establecer temperaturas de operación altas del sensor (400-500°C), la diferencia en temperaturas entre superficie superior e inferior del calefactor debe tomarse en cuenta.

Tabla 2.11. Estadística de datos del mapeo térmico del calefactor.

Mapeo	T _c (°C)		
	200	250	300
Promedio (\bar{x})	202.7	252.3	299.2
Desviación estándar (s)	7.4	9.3	13.5
T_R (°C)	203	252	299

En resumen, la verificación del SCSG, mostró que las condiciones de cada bloque constituyente eran adecuadas para continuar con la validación completa de su funcionamiento (Figura 2.23).

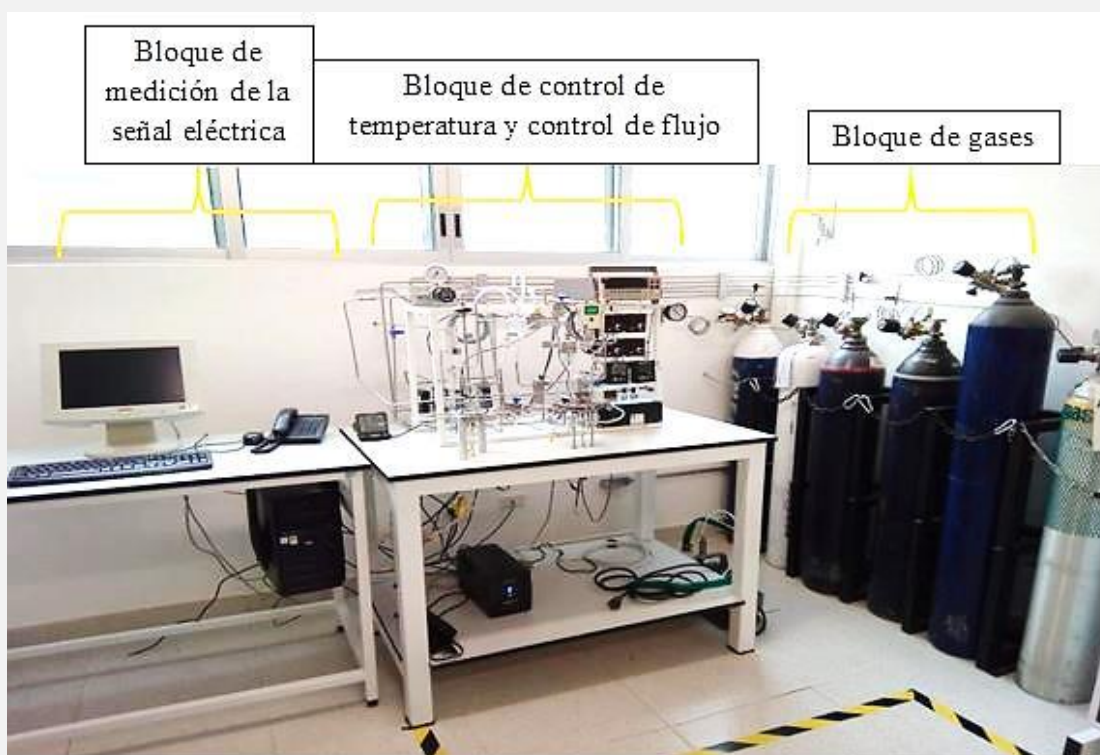


Figura 2.23. SCSG construido en el laboratorio del CIFQM del ICUAP.

Para operar el SCSG de la mejor manera, se estableció una serie de pasos para manejarlo adecuadamente antes y después de las pruebas (Tabla 2.12).

Tabla 2.12. Instrucciones de manejo del SCSG al inicio y término de la prueba.

Inicio	Término
<p>Bloque 1: Abrir cilindro de aire y regular la presión de salida a 80 psig, después, regular la presión de entrada a su CFM a 40 psig. Enseguida abrir cilindro del gas bajo prueba y regular la presión de salida a 40 psig.</p>	<p>Bloque 1 y 3: Cerrar cilindro de gas bajo prueba y las válvulas de su línea de flujo, y verificar que su UCD marque cero. Apagar calentamiento, dejar enfriar el SOMS, apagar CT, cerrar cilindro de aire, verificar que su UCD marque cero, esperar a que la presión en su línea de flujo baje a 0 psig y cerrar sus válvulas.</p>
<p>Bloque 2 y 3: Encender mediante interruptores de la FP y del CT.</p>	<p>Bloque 4: Cerrar programa, salir de M. Excel, apagar computadora y apagar electrómetro.</p>
<p>Bloque 4: Encender computadora, ejecutar M. Excel y abrir archivo del programa, encender electrómetro y presionar el botón de control de entradas (posición <i>Rear</i>).</p>	<p>Bloque 2: Apagar el interruptor del CT y de la FP.</p>
<p>Bloque 5: Colocar SOMS dentro de la CG1 con un contacto firme: sensor – calefactor y puntas – electrodos. Cerrar CG1.</p> <p>Establecer la T_{TR} y encender el interruptor de calentamiento.</p>	<p>Bloque 5: Retirar el SOMS de la CG1 .</p>

4.1 Fabricación del sensor conductimétrico a base de ZnO

Se fabricó un SOMS para ser empleado en la validación del SCSG. Su proceso de fabricación partió de un sustrato cuadrado de cuarzo con una superficie de 4 cm² y con electrodos interdigitados de oro previamente depositados sobre su superficie por el método de evaporación térmica (Figura 2.24).

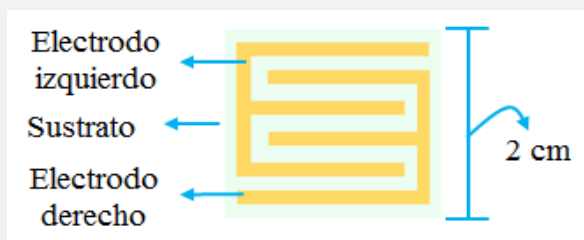


Figura 2.24. Representación de la vista superior del sustrato con electrodos.

El sustrato se sometió a un proceso de limpieza con solventes descrito a continuación:

1. Se introduce el sustrato en un vaso de precipitado de 10 ml y se vierten 3 ml de xileno ($C_6H_4(CH_3)_2$ de JT Baker) que cubren completamente al sustrato.
2. El vaso de precipitado se coloca en ultrasonido durante 5 minutos.
3. Se retira el xileno del vaso de precipitado y se repiten los pasos anteriores para acetona ($(CH_3)_2CO$) y etanol ($C_2H_7(OH)$ de JT Baker).

Al tener un sustrato limpio, se procedió a depositar la capa activa de ZnO mediante la técnica de goteo, la metodología es la siguiente:

1. Se crea una suspensión coloidal de ZnO a partir de 60 mg de polvo comercial de ZnO (Alfa Aesar 99.99%) con 0.5 ml alcohol isopropílico (JT Baker 99.99 %) que se introduce a ultrasonido por 10 minutos para lograr una apariencia homogénea.
2. El sustrato se coloca sobre el calefactor al interior de la CG1, se deposita una gota (0.1 ml) de la suspensión coloidal sobre la superficie y centro de los electrodos interdigitados del sustrato (Figura 2.25 a)).
3. Se cierra la CG1, se ingresa un flujo de 0.1 slpm de aire y se calienta progresivamente en intervalos de 50 °C/5 minutos hasta llegar a 300 °C.

4. Se mantiene el calentamiento a 300 °C durante 12 horas, se apaga el calentamiento, se deja enfriar la CG1.

El paso 4 es conocido como calcinación y permitió obtener una película gruesa y porosa de ZnO policristalino (capa activa del SOMS) (Figura 2.25 b)).

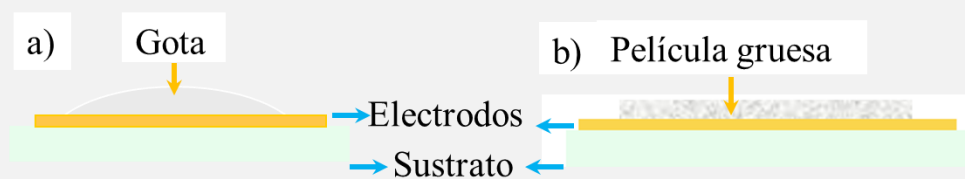


Figura 2.25. Representación de la vista frontal del SOMS a) antes y b) después de la calcinación.

En conclusión, el sensor obtenido presentó una capa activa circular en el centro y 2 esquinas disponibles por electrodo para colocar una punta en cada uno (Figura 2.26).

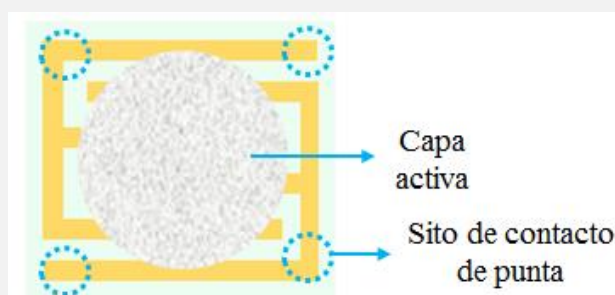


Figura 2.26. Representación de la vista superior del SOMS.

El SOMS a base de CuO no se fabricó en nuestros laboratorios, si no que fue proporcionado por el Centro de Micro y Nanociencias del IPN para ser caracterizado en el SCSG. Con el propósito de observar cuestiones de reproducibilidad en los resultados con un semiconductor de diferentes propiedades eléctricas.

5.1 Validación del SCSG.

Después de realizar la fabricación del sensor (ver sección 2.4), se estableció un protocolo de medición para SOMS (Figura 2.27). Las condiciones experimentales para llevar a cabo la validación SCSG se exponen en la Tabla 2.13.

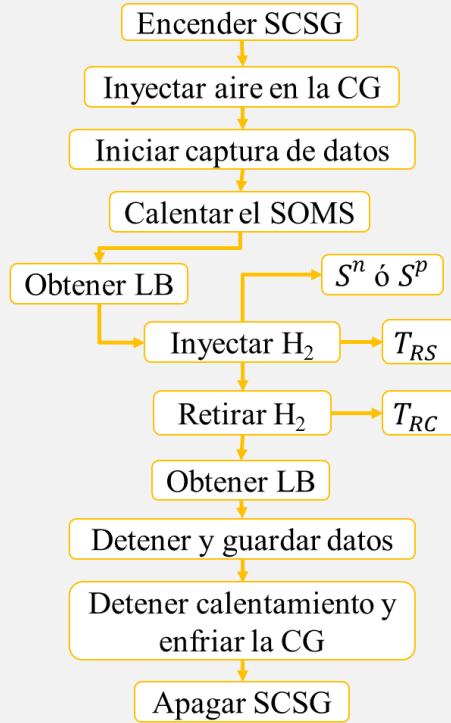


Figura 2.27. Diagrama a bloques del protocolo de medición empleado en la caracterización del rendimiento del sensor.

Tabla 2.13. Condiciones experimentales de las pruebas de validación del SCSG.

Prueba	Temperatura del sensor (°C)	Flujo de H ₂ (sccm)	Flujo de aire (slpm)	Concentración de H ₂ (ppm)
1	203	0.5	0.5	50
2	252	1		100
3	299	2		200

Considerando el protocolo de medición, se establecieron tres pruebas para la caracterización del sensor haciendo uso de la medición de la resistencia transitoria variando la concentración de H₂ y la temperatura del dispositivo. El protocolo considera las condiciones experimentales y se desglosa en los siguientes pasos:

1. Introducir un flujo de 0.5 slpm de aire seco.
2. Iniciar la medición a través del programa.

3. Calentar gradualmente el sensor en incrementos de 50 °C/15 minutos hasta alcanzar la temperatura de la prueba.
4. Alcanzar la condición estacionaria de la resistencia del sensor en ambiente de aire, representada en una línea de base (LB).
5. Introducir un flujo de 0.5 sccm de H₂ durante 15 minutos.
6. Proporcionar el tiempo suficiente para que el sensor retorne a su condición estacionaria en ambiente de aire seco continuo.
7. Repetir los pasos 5 y 6 para un flujo de 1 y 2 sccm de H₂.
8. Detener la prueba a través del programa y respaldar los resultados.

Para obtener el rendimiento del sensor, y a su vez, la validación del sistema de caracterización, en cada prueba se inyectó tres flujos de H₂ que generan concentraciones en el rango de 50 a 200 ppm dentro de la **CG1** en modo continuo. En todas las pruebas se fijó el flujo de aire seco a 0.5 slpm y se mantuvo constante la temperatura establecida.

Es importante mencionar que uno de los requisitos fundamentales en las pruebas, es el establecimiento de una línea de base o referencia del sensor en ambiente de aire seco. Para alcanzar esta condición, inicialmente se inyecta el aire seco dentro de la cámara y posteriormente, se incrementa la temperatura de manera gradual en incrementos de 50 °C hasta la temperatura establecida y se espera a obtener condiciones de estado estacionario de la resistencia del sensor (variación de la resistencia transitoria < 5%). Una vez que se ha alcanzado la LB, inmediatamente se introducen los pulsos de H₂ a las concentraciones establecidas por un lapso de 15 minutos.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este último capítulo, trata con la validación del funcionamiento del SCSG construido mediante la caracterización de dos sensores conductimétricos empleando el protocolo de medición establecido en el capítulo anterior. En una primera fase se caracterizó al sensor a base de ZnO empleando aire seco como referencia variando la temperatura y la concentración de H₂. Los resultados obtenidos para la respuesta y tiempos de respuesta y recuperación del sensor concuerdan ampliamente con lo reportado en la literatura para este tipo de dispositivos. En la fase final, se caracterizó al sensor a base de CuO, primeramente, fijando la temperatura y variando la concentración de H₂ y posteriormente someténdolo a tres pulsos de H₂ idénticos. Los resultados verificaron que la conductividad del CuO es tipo p y que la variación de la respuesta del sensor con estas condiciones es menor al 3.4%, lo que indica que las mediciones que proporciona el SCSG son confiables y reproducibles.

3.1 Pruebas de caracterización de los SOMS

El protocolo de medición establecido en el apartado anterior permitió realizar una tabla que detalla las condiciones experimentales a lo largo de cada prueba o medición de sensado al H₂ con el sensor a base de ZnO. Respecto a la primera medición, se muestra la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales para la adquisición de la resistencia transitoria del sensor durante la prueba 1.

Gas	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Flujo volumétrico (sccm)
Aire	15	20	500
Aire	15	50	500
Aire	15	100	500
Aire	15	150	500
Aire	≈ 60	203	500
Aire + H ₂	15	203	500 + 0.5
Aire	≈ 25	203	500
Aire + H ₂	15	203	500 + 1
Aire	≈ 45	203	500
Aire + H ₂	15	203	500 + 2
Aire	≈ 60	203	500
Aire	≈ 15	Apagar	500

Los datos obtenidos de la medición fueron analizados y graficados a través de OriginPro 9.1, (OringinLab Corporation, 2013). Consecuentemente, a partir de la resistencia transitoria se obtuvo el rendimiento del sensor determinando; la respuesta (S^n) y los T_{RS} 's y T_{RC} 's en función tanto de la concentración de H₂ como de la temperatura mediante las relaciones 1.1, 1.5 y 1.6, respectivamente.

La Figura 3.1 muestra la respuesta dinámica del sensor o resistencia transitoria de la prueba 1. Se observa claramente una disminución de la resistencia eléctrica del sensor al momento de inyectar H₂ en la cámara, evidenciando que la capa activa del sensor a base de ZnO es un semiconductor con conductividad tipo n, como se mencionó en la sección 1.2.1.1. Además, la curva tiende a disminuir más rápidamente a medida que se incrementa la concentración de H₂, lo cual es de esperarse, debido a que se incrementa el número de reacciones del H₂ con las especies de oxígeno previamente adsorbidas en la superficie de la capa activa del sensor. Esto impacta directamente en su respuesta como se demostrará más adelante (Figura 3.4 a)).

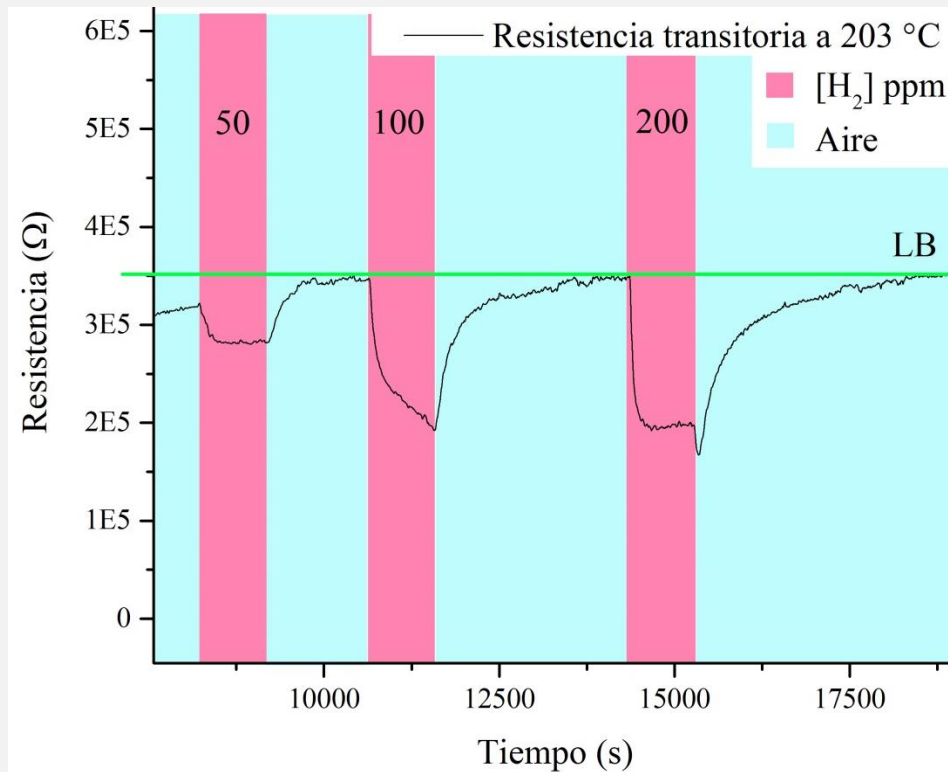


Figura 3.1. Comportamiento de la resistencia transitoria del sensor a diferentes concentraciones de H₂ a 203 °C.

Durante esta medición se obtuvo una LB (línea verde en Fig. 3.1) cuyo valor se estableció alrededor de 349.3 kΩ. En función de lo anterior, se demuestra que el sensor químico retorna a su estado inicial después de cortar el flujo de H₂, manteniéndolo solamente en un flujo constante de aire seco. También, es evidente que la resistencia transitoria en ambiente de H₂ tiende a alcanzar la condición de saturación al ser expuesto a concentraciones de 50 y 200 ppm durante el lapso del pulso, no siendo el caso para 100 ppm, probablemente debido a un error aleatorio realizado durante la medición.

Finalmente, se observó que el T_{RC} del sensor consume más tiempo a medida que se incrementa la concentración de H₂. Esta situación demuestra que, durante el sensado, la adsorción del H₂ y la reacción posterior con las especies de oxígeno ocurren más rápido que el proceso de oxidación (recuperación) de la capa de ZnO. También, existe la posibilidad de que el H₂ se difunda dentro del volumen de la capa de ZnO, de tal forma que al quitar el flujo del H₂ se requiera de tiempo adicional para que abandone el volumen del material, lo cual impacta directamente en el tiempo de restablecimiento de la LB (T_{RC}). Entonces, lo anterior

indica que en el proceso de recuperación del sensor no ocurren solamente procesos superficiales sino también procesos de difusión, dado que la molécula de H₂ es muy pequeña (Huh, Park, Kim, & Park, 2011).

A continuación, se exponen las condiciones experimentales efectuadas para llevar a cabo la prueba 2 en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones experimentales para la adquisición de la resistencia transitoria del sensor durante la prueba 2.

Gas	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Flujo volumétrico (sccm)
Aire	15	20	500
Aire	15	50	500
Aire	15	100	500
Aire	15	150	500
Aire	15	200	500
Aire	≈ 50	252	500
Aire + H ₂	15	252	500 + 0.5
Aire	≈ 25	252	500
Aire + H ₂	15	252	500 + 1
Aire	≈ 35	252	500
Aire + H ₂	15	252	500 + 2
Aire	≈ 50	252	500
Aire	≈ 20	Apagar	500

La respuesta dinámica del sensor al H₂ obtenida a 252 °C se muestra en la Figura 3.2. El comportamiento de la resistencia transitoria es consistente con el caso anterior en términos del cambio de la resistencia en función de la concentración de H₂. Se observa que la LB en este caso se estableció alrededor de 111.5 kΩ, este valor se sitúa por debajo de la LB de la prueba anterior, debido a que la temperatura es mayor en esta prueba. Esto reafirma el carácter semiconductor del ZnO.

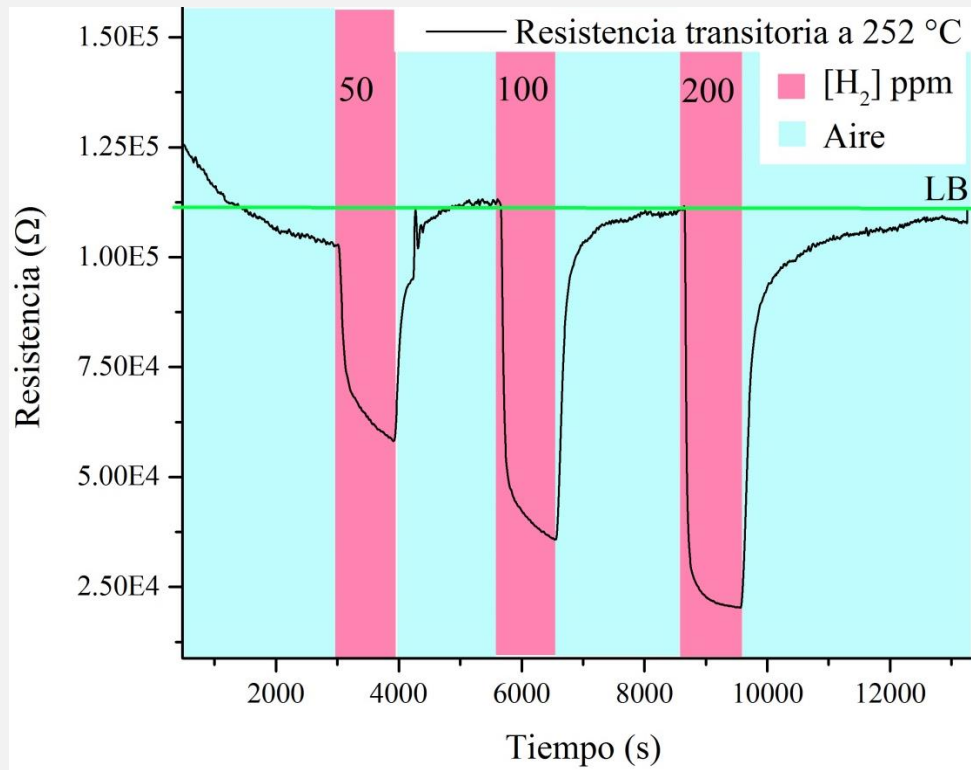


Figura 3.2. Comportamiento de la resistencia transitoria del sensor a diferentes concentraciones de H₂ a 252 °C.

A lo largo de esta segunda prueba, en primera instancia, se observa que al momento de inyectar el H₂ hacia la cámara, la resistencia transitoria experimenta un cambio más abrupto en comparación con la prueba anterior. Este hecho se refleja en T_{RS} 's más cortos, valores que se determinarán cuantitativamente más adelante a través de su definición dada en la Ecuación 1.5. Este último resultado, es consistente con la teoría involucrada con el mecanismo de sensado dado que los procesos de adsorción y desorción son térmicamente activados.

Finalmente, las condiciones experimentales para adquirir la respuesta del sensor de la prueba 3 se exponen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones experimentales para la adquisición de la resistencia transitoria del sensor durante la prueba 3.

Gas	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Flujo volumétrico (sccm)
Aire	15	20	500
Aire	15	50	500
Aire	15	100	500
Aire	15	150	500
Aire	15	200	500
Aire	15	250	500
Aire	≈ 20	299	500
Aire + H ₂	15	299	500 + 0.5
Aire	≈ 20	299	500
Aire + H ₂	15	299	500 + 1
Aire	≈ 25	299	500
Aire + H ₂	15	299	500 + 2
Aire	≈ 30	299	500
Aire	≈ 20	Apagar	500

La respuesta del sensor a 299 °C al H₂ se muestra en la Figura 3.3. Nuevamente, el comportamiento de la resistencia transitoria en función de la concentración de H₂ es consistente en relación con los casos precedentes. En esta situación, se estableció la LB en 38.6 kΩ y se encuentra por debajo de las LB's anteriores, es decir, un orden de magnitud en comparación con la prueba 1 y a una tercera parte con respecto a la prueba 2. Es notorio, que después del tercer pulso de H₂, la resistencia de referencia del sensor ascendió por encima de la LB previamente establecida, alcanzando un valor de 41.4 kΩ en promedio. Este hecho, es un indicativo de que el tiempo empleado para fijar la LB, no fue suficiente para garantizar el estado estacionario de la resistencia del sensor en el gas de referencia (aire seco), situación que se acentúa más cuando se retira el último pulso de H₂ (ver Figura 3.3).

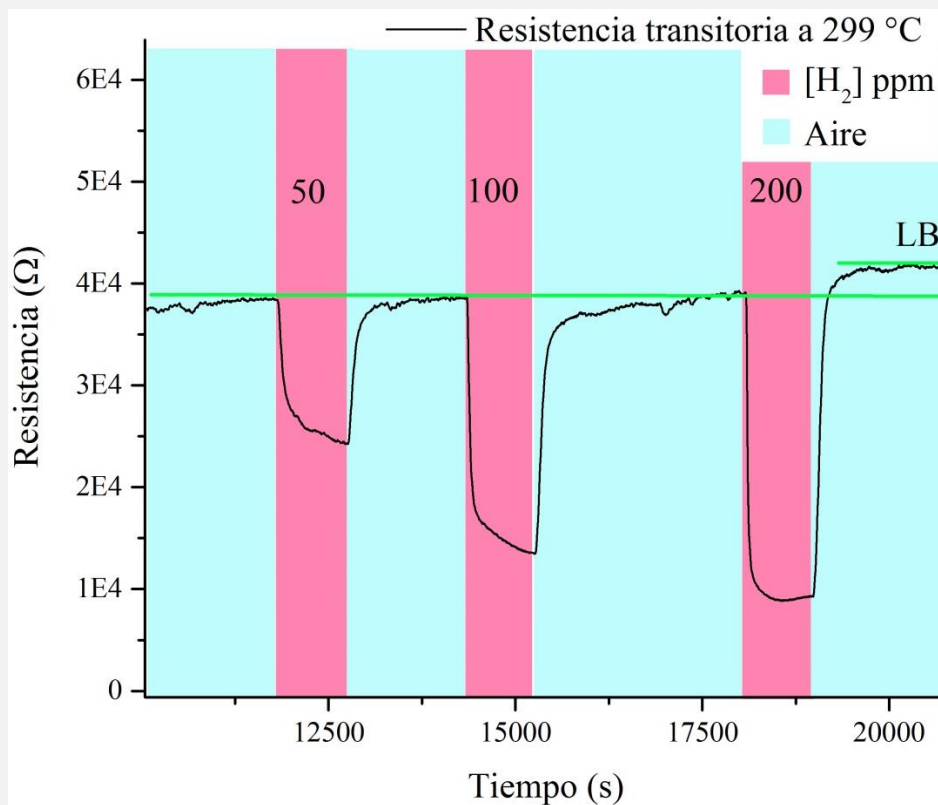


Figura 3.3. Comportamiento de la resistencia transitoria del sensor a diferentes concentraciones de H_2 a $299\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Los valores correspondientes a la respuesta, los T_{RS} 's y T_{RC} 's del dispositivo para las tres pruebas, se determinaron a partir de las mediciones experimentales y se graficaron e interpretaron en la siguiente sección en función de la concentración del H_2 y de la temperatura.

3.1.1 Obtención de parámetros de rendimiento del sensor

La respuesta del SOMS tipo n (S^n), en función de la concentración de H_2 y de la temperatura a través de las pruebas propuestas, se grafica en las Figuras 3.4 a) y b) respectivamente. Se precisa que, en este apartado se calcula la respuesta empleando la Ecuación 1.1 proporcionada en la sección 1.2.1.1.

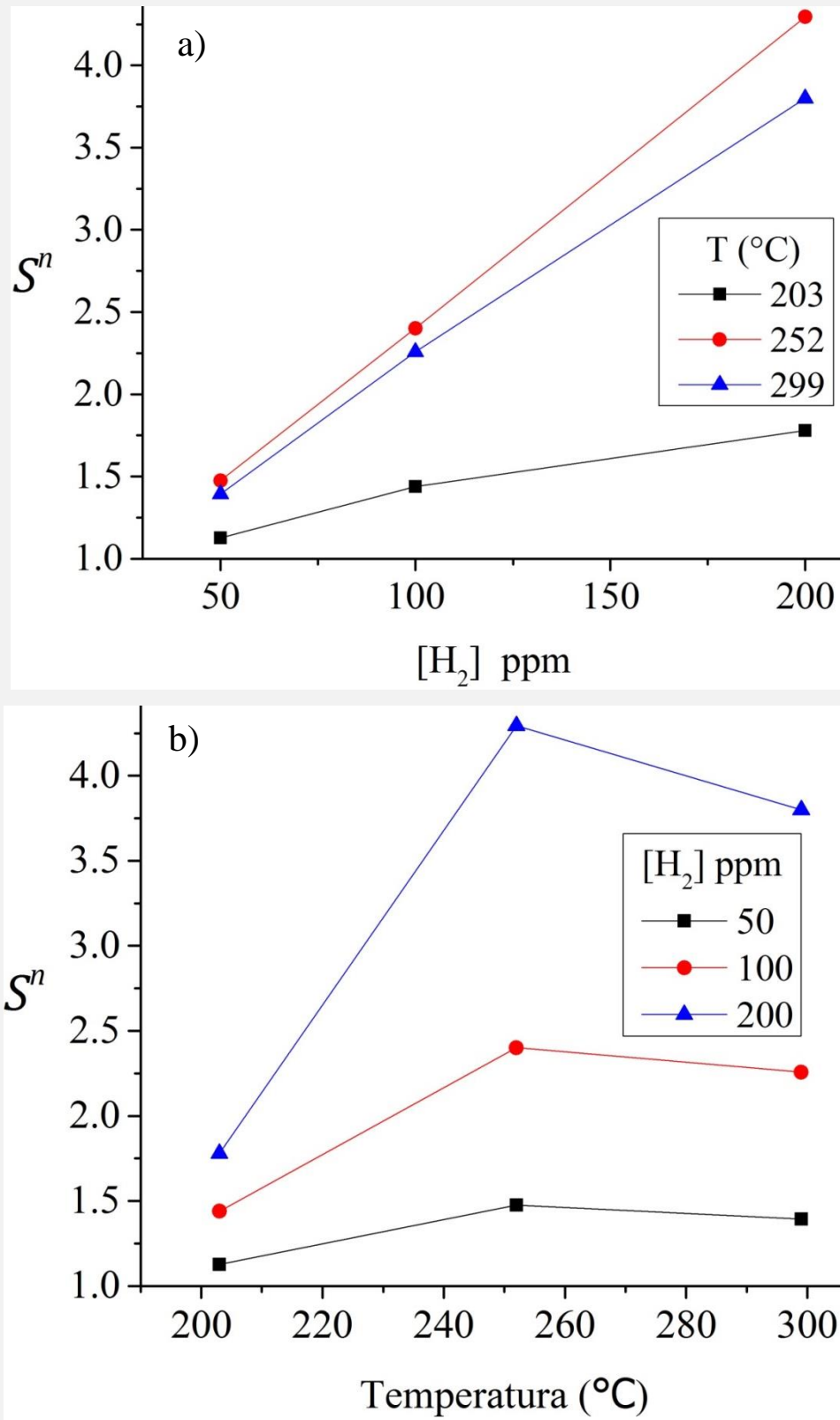


Figura 3.4. Respuesta del sensor en función de la a) concentración de H₂ y b) temperatura.

De la Figura 3.4 a), se observa que la respuesta del sensor incrementa linealmente con la concentración de H_2 para los tres experimentos propuestos, destacando a 252 y 299 °C. Para el caso en donde la temperatura es de 203 °C, la respuesta del sensor es menor, debido a que la temperatura no induce suficientemente la adsorción de oxígeno y por tanto, las reacciones de oxidación y reducción ocurren en menor cantidad (Kim, y otros, 2018).

Al observar el comportamiento de la respuesta en función de la temperatura (Figura 3.5 b)), ahora teniendo como parámetro a la concentración de H_2 , se distingue un pico para cada concentración de H_2 a 252 °C. El comportamiento anterior, es típico para SOMS y ha sido ampliamente reportado en la literatura como respuesta del sensor en ‘forma de volcán’ (volcano-shaped en inglés) (Kou, Xie, & Chen, 2018). Este resultado, indica que la T_{OP} del sensor se encuentra alrededor de 252 °C, lo anterior, puede ser atribuido a una competencia entre la energía de activación de las reacciones superficiales y la reducción de la longitud de penetración de las moléculas que participan en el proceso de sensado al aumentar la temperatura (Alves, Goncalves, Campos, & Avila, 2011).

Los resultados concernientes a los T_{RS} y T_{RC} en función de la concentración de H_2 , se muestran en las Figuras 3.5 a) y b) respectivamente. Se observa que el T_{RS} sigue un comportamiento similar por cada temperatura al incrementar la concentración, observando que, el T_{RS} del sensor disminuye a medida que se incrementa la concentración y la temperatura (ver Figura 3.5 a)). En base a la teoría de isothermas de Langmuir, el aumento en la concentración de H_2 se refleja en el aumento de la presión parcial dentro de la cámara de sensado y este último parámetro influye directamente en la velocidad de adsorción de moléculas de gas sobre la superficie de la capa activa, es decir, los sitios disponibles para las reacciones se saturan rápidamente, dando lugar a tiempos de respuesta rápidos (Kim, y otros, 2018).

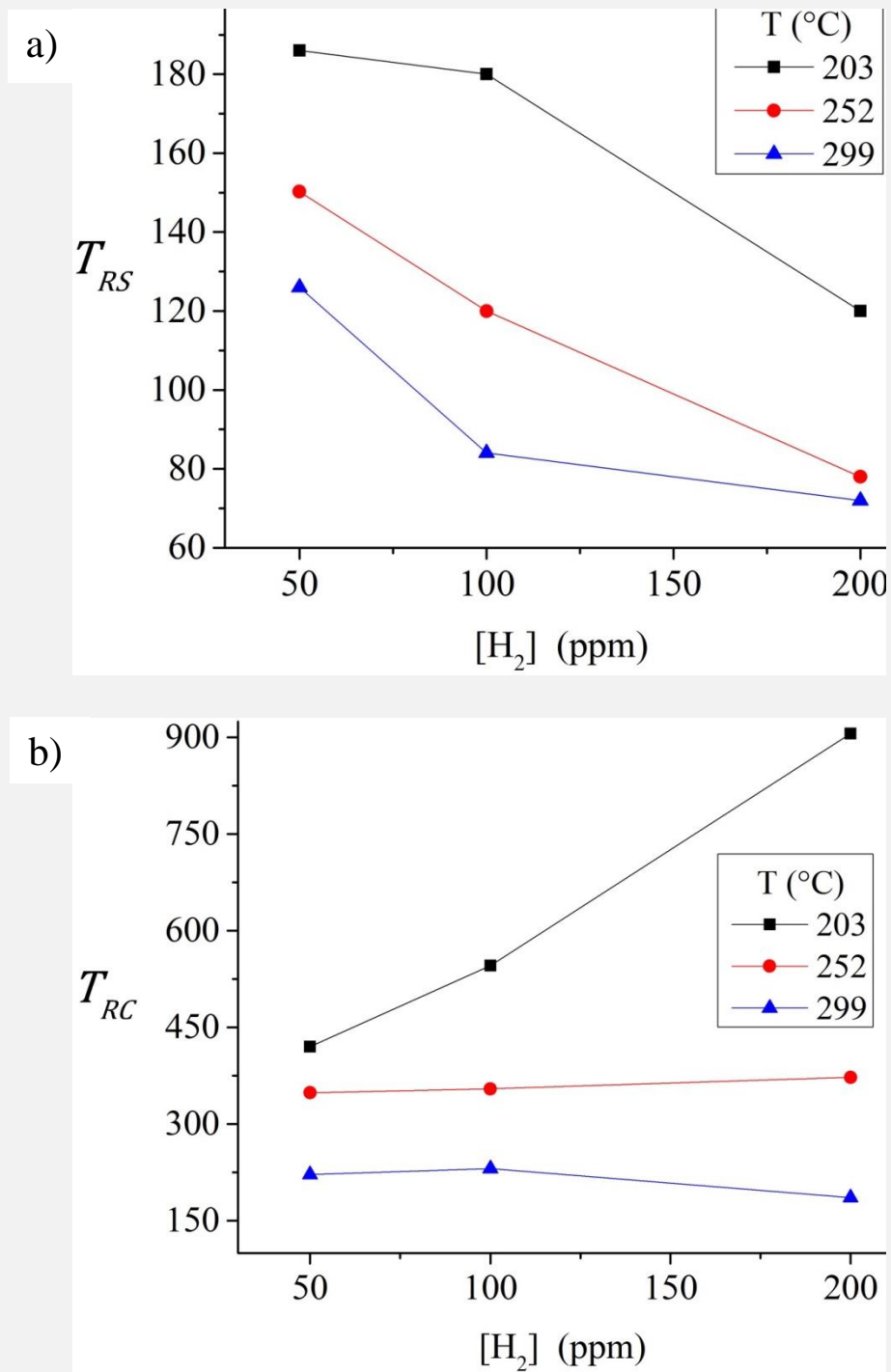


Figura 3.5. a) T_{RS} y b) T_{RC} en función de la concentración de H_2 a diferente temperatura.

En la Figura 3.5 b) se presenta el caso para el T_{RC} , los resultados muestran que los tiempos prácticamente son constantes en el rango de concentraciones establecido para 252 y 299 °C y que corresponden aproximadamente a 225 y 350 segundos respectivamente. La situación

en 203 °C expone un comportamiento notablemente diferente a las condiciones anteriores, en la que se observa que el T_{RC} aumenta linealmente conforme la concentración de H₂ hace. Esto parece indicar que, las funciones de recepción y transducción requieren más tiempo para regresar el sensor a su LB en temperaturas menores.

En general, el proceso de recuperación del sensor involucra muchos procesos fisicoquímicos superficiales en la interfase gas-sólido, es decir: 1) la difusión del oxígeno sobre la capa activa, 2) la adsorción del oxígeno, 3) la disociación de la molécula de oxígeno en oxígeno atómico y 4) la ionización del oxígeno atómico (Choi, Hwang, Kim, Park, Park, & Jeong, 2010). Cada uno de los procesos anteriores contribuye con una constante de tiempo que provoca que el tiempo de recuperación de la capa de ZnO al H₂ se incremente significativamente.

En conclusión, el sensor presentó los T_{RS} 's y T_{RC} 's más rápidos a 299 °C, no obstante, la T_{OP} del dispositivo se encuentra alrededor de a 252 °C de acuerdo a la Figura 3.4 b).

Continuando con la validación del SCGS, se muestran las características de sensado de un semiconductor con diferente conductividad a lo presentado hasta ahora, de igual forma, se adquirió la resistencia transitoria del sensor que tiene como capa activa al CuO. Cabe mencionar, que el sensor fue fabricado en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional. En este caso, la temperatura del sensor se fijó a 299 °C considerando tres pulsos consecutivos de H₂ con concentraciones de 200, 400 y 600 ppm por un lapso de 30 minutos.

Después de la finalización de cada pulso, el sensor se mantuvo en ambiente de aire seco para su recuperación por un lapso en promedio de una hora. La medición de la resistencia transitoria del sensor se presenta en la Figura 3.6.

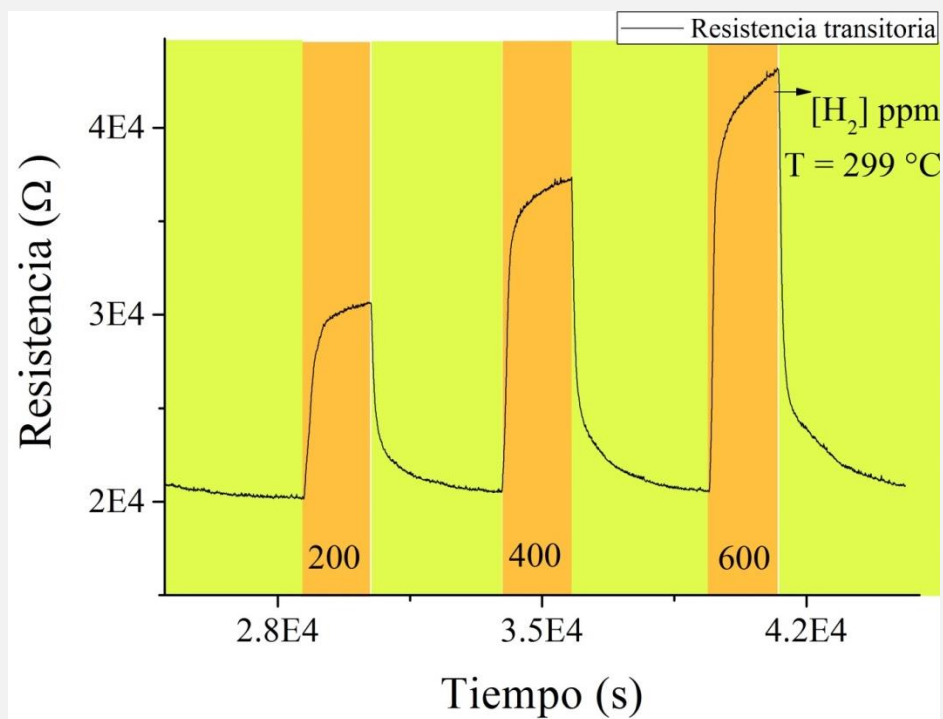


Figura 3.6. Resistencia transitoria del sensor a base de CuO sometido a tres pulsos consecutivos de H₂ a 299 °C.

Es evidente que la conductividad eléctrica del óxido metálico semiconductor en cuestión es tipo p, dado que la resistencia se incrementa tras su exposición al gas reductor, situación contraria a lo obtenido previamente para el caso del ZnO. La respuesta y los tiempos de respuesta y recuperación se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 3.4. Parámetros de rendimiento del SOMS de CuO a tres pulsos de H₂ a diferente concentración a 299 °C.

Pulso	[H ₂] ppm	S^p	T_{RS} (s)	T_{RC} (s)
1	200	1.43	324	246
2	400	1.72	264	210
3	600	1.94	246	216

De los resultados presentados previamente, se concluye que al comparar el rendimiento de ambos sensores a las mismas condiciones de concentración y temperatura (200 ppm y 299 °C), el SOMS de ZnO presenta mayor respuesta al H₂ y sus tiempos de respuesta y recuperación son más cortos. Específicamente, la respuesta para el caso de la película de ZnO corresponde a más del doble en comparación al CuO (ver Figura 3.4 y Tabla 3.4). Por otro lado, vemos que los tiempos de respuesta y recuperación para el caso del ZnO son 4.5 y 1.6 veces menor que en el caso del CuO (Tabla 3.4 y Figuras 3.5 a) y b)).

Finalmente, para comprobar la reproducibilidad en las mediciones del SCSG, a continuación, se presenta la respuesta del sensor a base de CuO a la misma temperatura que el caso anterior. Con la diferencia de que ahora se introdujeron tres pulsos de H₂ a 400 ppm, el resultado se muestra en la Figura 3.7.

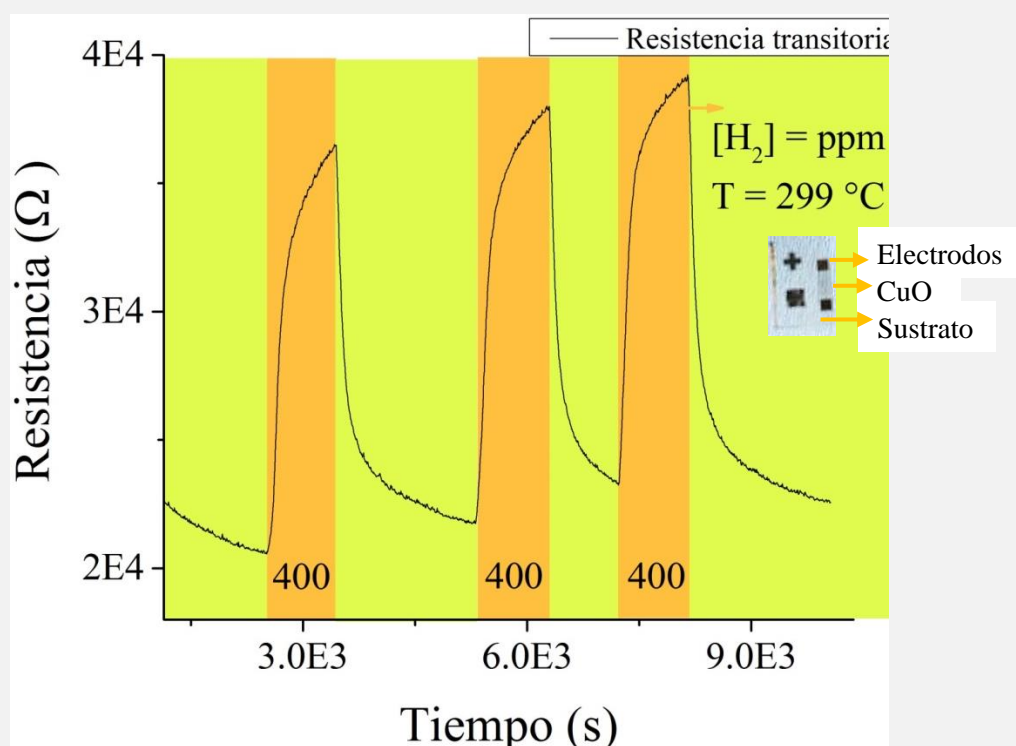


Figura 3.7. Resistencia transitoria del sensor a base de CuO sometido a tres pulsos consecutivos de H₂ a 299 °C.

Al finalizar esta última prueba, se verificó la reproducibilidad de los resultados al inyectar la misma cantidad de H₂ tres veces. También, en cada pulso se calculó la S^p , el T_{RS} y el T_{RC} (Tabla 3.5). De tal forma, que las variaciones de la respuesta entre el

primer y segundo pulso es del orden de milésimas, mientras que, en el tercero la diferencia radica en centésimas. Por consiguiente, es posible afirmar que el SCSG es capaz de producir resultados reproducibles bajo las mismas condiciones experimentales.

Tabla 3.5. Parámetros de rendimiento del SOMS de CuO a tres pulsos de H₂ a 400 ppm a 299 °C.

Pulso	[H ₂] ppm	S^p	T_{RS} (s)	T_{RC} (s)
1	400	1.59	258	204
2	400	1.59	240	198
3	400	1.53	192	204

CONCLUSIONES

1. Se diseñó y se construyó un sistema para la caracterización de sensores químicos de estado sólido en sus diferentes modalidades (capa gruesa, delgada o nanoestructurada). Este trabajo describe detalladamente cada bloque que conforma el sistema de caracterización que incluye las líneas de gases, el sistema electrónico de control de flujo de gases, el diseño de diferentes cámaras de gases, el sistema de control de temperatura y la interfaz electrónica para la adquisición de la señal eléctrica.
2. El sistema de caracterización permite realizar las mediciones en modo dinámico o estático empleando gases de referencia como el aire o el N₂. Además, el sistema provee la posibilidad de exponer al sensor a una gran variedad de atmósferas controladas en concentraciones del orden de ppm en volumen (NH₃, CO₂, NO₂, H₂ y COV's). Así mismo, el sistema permite variar la temperatura del sensor en el rango de 50 a 500 °C y adquirir la respuesta del sensor en tiempo real a través de un ordenador. Estos resultados muestran que el SCSG es un instrumento flexible que permite controlar la concentración del analito y la temperatura del sensor, parámetros fundamentales para obtener la caracterización completa del sensor, a partir de la resistencia dinámica del sensor.
3. Se validó el SCSG mediante la fabricación y la caracterización de un sensor de gas del tipo conductimétrico a base de nanopulvos de ZnO al H₂. A partir del análisis de la resistencia transitoria al sensor se extrajeron tres parámetros característicos que describen el rendimiento del dispositivo, es decir: la respuesta, el tiempo de respuesta y el tiempo de recuperación. En esta situación se varió la temperatura y la concentración del H₂ dentro de la cámara cubriendo los intervalos de 203, 252 y 299 °C y 50, 100 y 200 partes por millón (ppm), respectivamente.
4. Se mostró que el sensor a base de nanopulvos de ZnO tiene un rendimiento óptimo alrededor de 252 °C y a 200 ppm de H₂. El valor óptimo para la respuesta

correspondió alrededor de 4 y los tiempos de respuesta y recuperación se encuentran en el intervalo de 1.3 – 2.5 minutos. Se encontró que la evolución de la respuesta del sensor en función de la temperatura, teniendo como parámetro a la concentración H_2 , es un comportamiento típico para este tipo de sensores a base óxidos metálicos semiconductores.

5. Se mostró que el SCSG provee información relevante de la capa activa semiconductoras como el tipo de conductividad y la reproducibilidad de las mediciones. Lo anterior fue corroborado al realizar mediciones adicionales empleando un sensor a base CuO y probado nuevamente al H_2 . Los resultados mostraron que la conductividad del CuO es tipo p a $299\text{ }^\circ C$ y que la respuesta es menor y los tiempos de respuesta y recuperación son mayores en comparación al sensor de ZnO a las mismas condiciones experimentales. La variación de la respuesta es 2.6 veces mayor, el T_{RS} es 4.5 veces menor y el T_{RC} es 1.3 veces menor en el sensor de ZnO . Finalmente, se mostró que el SCSG proporciona una variación $< 3.4\%$ en el valor de la respuesta al inyectar tres pulsos consecutivos idénticos a $299\text{ }^\circ C$.
6. Sin duda, estos resultados hacen constar que el SCSG es una herramienta fundamental con alta confiabilidad para propósitos de investigación y desarrollo en el campo de los sensores de gas de estado sólido siendo los primordiales; la posibilidad para realizar estudios de estabilidad de la capa activa durante tiempos prolongados de operación, la posibilidad de correlacionar las características físicas del dispositivo y/o las propiedades fisicoquímicas del material activo a fin de optimizar el rendimiento del sensor y estudiar el mecanismo de sensado a partir de la resistencia transitoria que permita esclarecer los principales procesos fisicoquímicos que ocurren en la interfase capa activa-gas.

BIBLIOGRAFÍA

- A&J VACUUM SERVICES. (s.f.). *A&J VACUUM SERVICES*. Recuperado el 23 de Octubre de 2018, de www.ajvs.com
- Air products and Chemicals Inc. (1990). Instruction Manual. *Operating and Safety Instructions for Speciality Gas Regulating Equipment*. USA.
- Alves, D. C., Goncalves, A. M., Campos, L. C., & Avila, E. S. (2011). Hydrogen sensing in titanate nanotubes associated with modulation in protonic conduction. *Nanotechnology*, 1-4.
- Anis Zribi, J. F. (2009). *Functional thin films and nanostructures for sensors*. Springer Science.
- Ayesh, A. I. (2016). Metal/Metal-Oxide Nanoclusters for Gas Sensor Applications. *Journal of Nanomaterials*, 1-17.
- Barsan, N., Koziej, D., & Weimar, U. (2007). Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors and Actuators B*, 18–35.
- Benavides Ballesteros, H. O., & León Aristizabal, G. E. (s.f.). *IDEAM*. Recuperado el 24 de Abril de 2018, de Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales: www.ideam.com
- Bochenkov, V. E., & Sergeev, G. B. (2010). Sensitivity, Selectivity and Stability of Gas-Sensitive Metal Oxide Nanostructures. En A. Umar, & Y.-B. Hahn, *Metal oxide nanostructures and their applications* (págs. 31-52). Moscú: American Scientific Publishers.
- Carpenter, M. A., Mathur, S., & Kolmakov, A. (2013). *Metal oxide nanomaterials for chemical sensors*. New York: Springer Science.
- Chang, H. C., Kish, L. B., King, M. D., & Kwan, C. (2010). Binary Fingerprints at fluctuation-enhanced sensing. *Sensors*, 361-373.
- Chang, J., Kuo, H., Leu, I., & Hon, M. (2002). The effects of thickness and operation temperature on ZnO:Al thin film CO gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 258–264.

- Choi, J.-K., Hwang, I.-S., Kim, S.-J., Park, J.-S., Park, S.-S., & Jeong, U. (2010). Design of selective gas sensors using electrospun Pd-doped SnO₂ hollow nanofibers. *Sensors and Actuators B*, 191–199.
- Comini, E., & Flagia, G. (2009). *Solid State Gas Sensing*. Italia: Springer Science.
- Dey, A. (2018). Semiconductor Metal Oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering B*, 206-2017.
- Dräger Safety AG & Co. KGaA. (s.f.). *Dräger*. Recuperado el 24 de Abril de 2018, de www.dräger.com
- Dwyer. (s.f.). *Dwyer*. Recuperado el 24 de Agosto de 2018, de www.dwyer.com
- Esparza, F. (7 de Mayo de 2018). *Bomberos de Navarra*. Obtenido de <http://bomberosdenavarra.com>
- Ezahra Annanouch, F., & Morati, N. (2018). Design and Optimization of Gas Sensor Testing Chamber. *ALLSENSORS 2018 : The Third International Conference on Advances in Sensors, Actuators, Metering and Sensing* (págs. 15-17). IARIA.
- Fine, G. F., Cavanagh, L. M., Afonja, A., & Binions, R. (2010). Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors in Environmental Monitoring. *Sensors*, 5469-5502.
- Galstyan, V., Bhandari, M. P., Sberveglieri, V., Sberveglieri, G., & Comini, E. (2018). Metal Oxide Nanostructures in Food Applications: Quality Control and Packaging. *Chemosensors*, 1-21.
- García, G., Díaz, T., Juárez, H., & Rosendo, E. (2006). Porous silicon organic vapor sensor. *Optical Materials*, 51–55.
- Huh, J., Park, J., Kim, G. T., & Park, J. Y. (2011). Highly sensitive hydrogen detection of catalyst-free ZnO nanorod networks suspended by lithography-assisted growth. *Nanotechnology*, 1-7.
- INFRA. (s.f.). *INFRA*. Recuperado el 2 de Julio de 2018, de Gases especiales para aplicaciones alimentarias, industriales y médicas.: www.infra.com
- INFRA S.A. de C.V. (2010). *INFRA METRON*. Recuperado el 12 de Septiembre de 2018, de www.metron.com.mx
- Kamarudin, K., & Muhammad Mamduh, S. (2015). Flexible and Autonomous Integrated System for Characterizing Metal Oxide Gas Sensor Response in Dynamic Environment. *Instrumentation Science & Technology*, 74-88.

- Kanan, S. M., & El-Kadri, O. M. (2009). Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection. *Sensors*, 8158-8196.
- Kim, H., Pak, Y., Jeong, Y., Kim, W., Kim, J., & Jung, G. Y. (2018). Amorphous Pd-assisted H₂ detection of ZnO nanorod gas sensor with enhanced sensitivity and stability. *Sensors and Actuators B*, 460–468.
- Kou, X., Xie, N., & Chen, F. (2018). Superior acetone gas sensor based on electrospun SnO₂ nanofibers by Rh doping. *Sensors and Actuators B*, 861–869.
- Maduraiveeran, G., & Sasidharan, M. (2018). Electrochemical sensor and biosensor platforms based on advanced nanomaterials for biological and biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 113-129.
- Matamoros, M. (Diciembre de 2013). Diseño de un sensor para la detección de un gas específico en un vehículo automotor. *Tesis de licenciatura*. México, México, México: Instituto Politécnico Nacional.
- MKS Instruments Inc. (1995). Instruction Manual. *MKS Type 167A Single Channel Flow Readout*. United States of America.
- MKS Instruments Inc. (2000). Instruction Manual. *MKS Type 1179A and 2179A Mass-Flow Controller and Type 179A Mass-Flo Meter*. United States of America.
- Neri, G. (2015). First fifty years of chemoresistive gas sensors. *Chemosensors*, 1-20.
- Omega Engineering. (s.f.). *Omega* . Recuperado el 24 de Agosto de 2018, de www.omega.com
- OringinLab Corporation. (2013). OriginPro 9.1.0. Northampton, Massachusetts, USA.
- Panichphant, S. (2014). Semiconductor metal oxides as hydrogen gas sensors. *Procedia Engineering*, 795-802.
- Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (s.f.). *SEMARNAT*. Recuperado el 24 de Abril de 2018, de www.semarnat.gob.mx
- Semarnat. (2016). *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave, de Desempeño Ambiental y de Crecimiento Verde*. México: Semarnat.
- Sierra Instruments . (Enero de 2011). Instruction Manual. *Smart-Trak 2 Series 100, Mass Flow Meters and Controllers*. Monterey, California, United States of America.
- Wang, C., & Yin, L. (2010). Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors*, 2088-2106.

